

---

# Stimuli-Responsive Polymer-Opalfilme

---

Intelligente Materialien für optische Sensoranwendungen und Sicherheitsmerkmale

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte  
kumulative Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Christian Gerhard Schäfer  
aus Haßfurt

Referent: Prof. Dr. Matthias Rehahn  
Korreferenten: Prof. Dr. Markus Biesalski  
Prof. Dr. Rudolf Zentel

Tag der Einreichung: 11. Dezember 2015  
Tag der mündlichen Prüfung: 08. Februar 2016

Darmstadt 2016  
**D17**

---



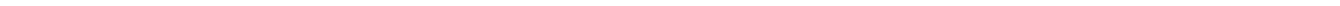








*Für meine Familie*





---

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt, am Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF und am Deutschen Kunststoff-Institut in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Dr.-Ing. Markus Gallei und Herrn Dr. Götz P. Hellmann in der Zeit von Mai 2011 bis Dezember 2015 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

### Wissenschaftliche Artikel

- [1] C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann, M. Rehahn, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2309-2318.
- [2] C. G. Schäfer, M. Biesalski, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, *J. Nanophoton.* **2013**, 7, 070599-070599.
- [3] C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann, M. Gallei, *Langmuir* **2013**, 29, 11275-11283.
- [4] C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 10623-10632.
- [5] C. G. Schäfer, M. Gallei, G. P. Hellmann, M. Biesalski, M. Rehahn, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2013**, 8816, 88160V/1-88160V/13.
- [6] C. G. Schäfer, M. Gallei, *SPIE Newsroom* **2014**, DOI: 10.1117/2.1201311.005116.
- [7] C. G. Schäfer, S. Vowinkel, G. P. Hellmann, T. Herdt, C. Contiu, J. J. Schneider, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 7960-7975.
- [8] S. Mehlhase<sup>‡</sup>, C. G. Schäfer<sup>‡</sup>, J. Morsbach, L. Schmidt, R. Klein, H. Frey, M. Gallei, *RSC Adv.* **2014**, 4, 41348-41352.
- [9] C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 1852-1860.
- [10] C. G. Schäfer, S. Heidt, D. Scheid, M. Gallei, *Proc. AAP* **2014**, 1, 15-18.
- [11] C. G. Schäfer, T. Winter, S. Heidt, C. Dietz, T. Ding, J. J. Baumberg, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 2204-2214.

### Wissenschaftliche Artikel aus nationalen und internationalen Kooperationen

- [12] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 2583-2590.
- [13] T. Ding, G. Cao, Q. Zhao, C. G. Schäfer, M. Gallei, S. K. Smoukov, J. J. Baumberg, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 5, 10623-10632.
- [14] S. Vowinkel, C. G. Schäfer, G. Cherkashinin, C. Fasel, F. Roth, N. Liu, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2016**, DOI: 10.1039/C5TC03483C.

### Patentanmeldung

- [15] J. J. Baumberg, C. E. Finlayson, G. P. Hellmann, C. G. Schäfer, D. R. E. Snoswell, P. Spahn, A. I. Haines, Q. Zhao, *International Patent* WO2012095634 (A2) **2012**.
-

---

## Vorträge

- [16] C. G. Schäfer, G. P. Hellmann, 4th European Target Fabrication Workshop, *Book of Abstracts* **2012**.
- [17] C. G. Schäfer, M. Gallei, G. P. Hellmann, M. Biesalski, M. Rehahn, SPIE Optics + Photonics: Nanoscience + Engineering, *Book of Abstracts* **2013**.
- [18] D. Scheid, C. G. Schäfer, M. Gallei, 247th ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts* **2014**.
- [19] Q. Zhao, A. I. Haines, D. R. E. Snoswell, C. E. Finlayson, C. G. Schäfer, P. Spahn, L. O. Herrmann, J. J. Baumberg, SPIE Optics + Photonics: Nanoscience + Engineering, *Book of Abstracts* **2014**.
- [20] C.G. Schäfer, D. Scheid, M. Gallei, Advanced Architectures in Photonics, *Book of Abstracts* **2014**.
- [21] C. G. Schäfer, M. Gallei, Materials Science Engineering, *Book of Abstracts* **2014**.

## Poster

- [22] C. G. Schäfer, M. Gallei, G. P. Hellmann, M. Rehahn, Smart Polymers, *Book of Abstracts* **2012**.
  - [23] C. G. Schäfer, D. Scheid, M. Gallei, M. Rehahn, International Conference Soft Control, *Book of Abstracts* **2013**.
  - [24] D. Scheid, C. G. Schäfer, M. Gallei, 247th ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts* **2014**.
  - [25] S. Mehlhase, C. G. Schäfer, D. Scheid, J. Morsbach, H. Frey, M. Gallei, 248th ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts* **2014**.
  - [26] D. Scheid, C.G. Schäfer, S. Vowinkel, M. Rehahn, M. Gallei, 128. GDNÄ-Versammlung, *Book of Abstracts* **2014**.
  - [27] C. G. Schäfer, M. Biesalski, M. Rehahn, M. Gallei, Materials Science Engineering, *Book of Abstracts* **2014**.
  - [28] D. Scheid, C. G. Schäfer, S. Vowinkel, M. Rehahn, M. Gallei, Makromolekulares Kolloquium Freiburg, *Book of Abstracts* **2015**.
  - [29] D. Scheid, C. G. Schäfer, S. Vowinkel, M. Rehahn, M. Gallei, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, Special Issue Macromolecular Colloquium Freiburg.
  - [30] C. Rüttiger, D. Scheid, C. G. Schäfer, J. Elbert, M. Gallei, Frontiers in Polymer Science, *Book of Abstracts* **2015**.
-

---

## Danksagung

---

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn dafür bedanken, dass er mir nach meiner Zeit am Deutschen Kunststoff-Institut und am Fraunhofer-Institut die Möglichkeit geboten hat meine Arbeit in seinem Arbeitskreis weiterzuführen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing Markus Gallei für sein entgegengebrachtes Vertrauen, die exzellente Betreuung und die zahlreichen anregenden Diskussionen. Ohne seine Unterstützung und die Freiheiten, die er mir gewährt hat, wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Herrn Dr. Götz P. Hellmann danke ich für die tiefen Einblicke in die Welt der Opalfilme und für die niemals endende Lehr- und Diskussionsbereitschaft.

Außerdem danke ich allen Kollegen und Mitarbeitern im Arbeitskreis und am Fraunhofer-Institut für das gute Arbeitsklima und die vielfältigen Hilfestellungen.

Ausdrücklich bedanken möchte ich mich bei allen Vertiefern beziehungsweise F2/F3-Praktikanten Sarah Otto, Frescilia Octa, Sonja Wendenburg, Martin Brodrecht, Christina Moku, Daniel Smolin, Sabrina Heidt, Tamara Winter und Kristian Zentel, deren Betreuung mir sehr viel Spaß bereitet hat.

Unseren Projektpartner aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Jeremy J. Baumberg von der University of Cambridge, speziell Herrn Dr. Qibin Zhao und Herrn M. Sc. Andrew Haines, danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit und die unvergesslichen Tage und Nächte während unserer Messzeit am ESRF in Grenoble sowie bei meinen Besuchen in Cambridge.

Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski möchte ich für die freundliche Bereitstellung verschiedener Papiersubstrate sowie für die Übernahme des Korreferats danken.

Herrn Prof. Dr. Jörg J. Schneider und seinen Mitarbeitern, insbesondere Herrn M. Sc. Tim Herdt, danke ich für die gute, intensive und sehr fruchtbare Kooperation.

Dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Bernd Stühn aus der Physik, speziell Frau Dipl.-Phys. Christina Lederle, danke ich für ihre Hilfe mit der dynamischen Lichtstreuung.

Herrn Dr. Christian Dietz aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Robert Stark aus der Materialwissenschaft danke ich für die AFM-Messungen.

Frau Dr. Jasmin T. Zahn aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Stefan W. Hell am DKFZ in Heidelberg danke ich für die STED-Messungen.

Vor allem möchte ich mich aber bei den wichtigsten Personen in meinem Leben bedanken:

Meiner Schwester Stefanie Schäfer, meiner Mutter Erika Schäfer und meinen Großmüttern Dora Schäfer und Ursula Roth danke ich für ihre grenzenlose Unterstützung in allen Lebenslagen. Sie haben mir mein Studium überhaupt erst ermöglicht.

Mein Dank gilt auch meinem besten Freund und Studienkollegen Herrn Dr. Armin Shayeghi, der mich auf allen Wegen begleitet hat, für seine bedingungslose Freundschaft und Unterstützung sowie für die Hilfe bei allen wissenschaftlichen Fragestellungen.

Bei meinem Vater Heinz Schäfer und meinem Großvater Horst Schäfer möchte ich mich dafür bedanken, dass sie während meiner ganzen Zeit an der Universität immer an mich geglaubt haben. Leider konnten sie beide das Ende nicht mehr miterleben.

---





---

## Inhaltsverzeichnis

---

1.....Einführung	1
2.....Weiche Materie als neue Klasse funktionaler Materialien	5
2.1.    Natürliche photonische Nanoarchitekturen	6
2.2.    Stimuli-responsive Polymere	8
3.....Optische Eigenschaften von photonischen Kristallen	13
3.1.    Grundlagen photonischer Kristalle	13
3.2.    Wechselwirkung von Licht mit periodischen Strukturen	14
3.3.    Generelle Strategien zu schaltbaren photonischen Strukturen	21
3.4.    Anwendungen schaltbarer photonischer Kristalle	23
4.....Herstellungsmethoden für kolloidale photonische Kristalle	25
4.1.    Kolloidale Partikel-Systeme	25
4.1.1.  Sphärische polymerbasierte Partikel	26
4.1.2.  Sphärische anorganische Partikel	26
4.1.3.  Sphärische organisch-anorganische Hybridpartikel	28
4.1.4.  Nicht-sphärische Partikel	29
4.2.    Kolloidale Kristallisation	30
4.2.1.  Organisation in Gravitationsfeldern	31
4.2.2.  Langmuir-Blodgett-Technik	32
4.2.3.  Konvektive Organisation	32
4.2.4.  Organisation in elektrischen oder magnetischen Feldern	34
4.2.5.  Organisation in Scherfeldern	36
5.....Aufgabenstellung	37
6.....Verarbeitungstechnologie zur Herstellung von Polymer-Opalfilmen	39
6.1.    Partikelsynthese	40
6.2.    Schmelzscher-Organisation	50
6.3.    Die BIOS Methode	53
6.4.    Vernetzungsstrategien	56
6.5.    Optische und mechano-optische Eigenschaften	65
7.....Kumulativer Teil der Arbeit	75
7.1.    Elastomere Polymer-Opalfilme	75
7.1.1.  Thermisch vernetzte elastomere Opalfilme	75
7.1.2.  Vollständig reversibler Formübergang von weichen Kugeln in elastomeren Polymer-Opalfilmen	87
7.1.3.  Papiergestützte elastomere Opalfilme mit einem verbesserten und reversiblen solvatochromen Responsverhalten	98
7.1.4.  Verwendung von Dehnungs-durchstimmbaren thermochromen elastomeren Opalfilmen als neuartige reversibel schaltbare photonische Materialien	106
7.1.5.  Reversibel schaltbare Licht-, thermo- und mechano-responsive elastomere Polymer-Opalfilme	117

---

7.2.	Organisch-anorganische Hybride und inverse Opale	128
7.2.1.	Vinylphenylglycidylether-basierte kolloidale Architekturen: Funktionelle Vernetzungsreagenzien, hybride himbeerartige Partikel und intelligente hydrophobe Oberflächen	128
7.2.2.	Ein polymerbasiertes und Templat-gesteuertes Konzept für funktionale mehrdimensionale mikrostrukturierte organisch-anorganische Hybridmaterialien	135
7.2.3.	Stimuli-responsive Kolloidkristallfilme	153
7.2.4.	Intelligente photonische Kristalle auf der Basis von polymeren Inversopalfilmen durch Schmelzscher-Organisation von hybriden Kern-Schale-Architekturen	158
8.....	Zusammenfassung	171
9.....	Anhang	175
9.1.	Genehmigungen für die Verwendung von Abbildungsinhalten anderer Verlage	175
9.2.	Genehmigungen für die Verwendung von eigenen Publikationen anderer Verlage	185
	Abbildungsverzeichnis	195
	Literaturverzeichnis	199

---

## 1. Einführung

---

Der kulturelle Aufstieg der Menschheit wäre ohne die umfassenden Fortschritte in der Entwicklung und Nutzung immer hochwertigerer Materialien in dieser Form nicht möglich gewesen.<sup>[1]</sup> Nicht zuletzt deshalb werden die großen Epochen unserer Entwicklungsgeschichte wie Steinzeit, Bronzezeit und Eisenzeit nach den Materialien benannt, die das Leben und das Überleben der Menschheit in dem jeweiligen Zeitalter sicherten.<sup>[2]</sup> Über die Jahrtausende der Urzeit hinweg wurden Werkzeuge und Nutzgegenstände überwiegend aus Materialien wie Holz, Knochen, Stein oder Metall gefertigt.<sup>[3]</sup> Die Weiterentwicklung unserer Vorfahren war dabei immer auf die Entdeckung neuer Rohstoffe beschränkt, die der Erde entnommen werden konnten und deren Eigenschaften ihnen im Alltag nützlich erschienen. Letztendlich waren es erste Ingenieure, die lernten ihre Erkenntnisse über die natürlichen Rohstoffe zu nutzen, um aus ihnen neuartige Werkstoffe mit gewünschten Eigenschaften angefangen vom Glanz der frühen Bronzelegierungen bis hin zur Festigkeit des modernen Stahls oder Betons herzustellen.<sup>[4]</sup> Aber erst die wissenschaftlichen Fortschritte in der Neuzeit ermöglichten es, dass Materialien mit speziellen Anforderungsprofilen für verschiedene Anwendungen maßgeschneidert werden konnten. Viele technologische Errungenschaften der modernen Welt hätten ohne unser fundamentales Verständnis für Materialeigenschaften auf atomarer und molekularer Ebene nicht realisiert werden können.

Bereits im antiken Griechenland erkannten frühe Philosophen, dass sich die Eigenschaften von Materialien auf eine Anordnung kleinster Bausteine (Atome) der Materie und deren Verbindungen (Wechselwirkungen) zwischen ihnen zurückführen lassen.<sup>[5]</sup> Diese frühe Erkenntnis verblich zunächst über die Jahrtausende, bis die Idee des atomaren und molekularen Aufbaus der Materie während der Entwicklung des Atomkonzeptes im 17.-19. Jahrhundert wieder aufgegriffen und gefestigt wurde. Aber erst durch Einsteins Forschung zur Struktur von Materie im 20. Jahrhundert konnten auch die dynamischen Prozesse innerhalb der Materie besser verstanden werden.<sup>[6, 7]</sup> Basierend auf diesem Wissen über die Anordnung, Wechselwirkung und Dynamik von Atomen und Molekülen in festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen konnten die Eigenschaften der Materie letztendlich umfassend beschrieben werden. Dies revolutionierte die Materialforschung des 20. Jahrhunderts. Wissenschaftler versuchten nun die Eigenschaften bekannter und neuartiger Stoffe auf der Basis (sub)mikroskopischer Modelle zu untersuchen und zu erklären. Sie erkannten dabei, dass die Art, Anordnung und Wechselwirkung der Atome und Moleküle die makroskopischen Eigenschaften der Materialien bestimmen (Struktur-Eigenschafts-Konzept). Die makroskopische Ebene, auf der der Mensch Eigenschaften wie Farbe, Transparenz, Härte, Festigkeit, Wärme- und Stromleitung beobachten kann, wurde kausal in Verbindung gebracht mit der submikroskopischen Ebene der Größenskala der unsichtbar kleinen Atome und Moleküle und deren Nanoaggregaten mit Abmessungen von etwa  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  m. Betrachtet man die Materialien, die auf submikroskopischer Ebene maßgeschneidert wurden, war das 20. Jahrhundert das Zeitalter vor allem der Festkörper und somit der „harten Materie“. In diesem Jahrhundert wurden vollständig synthetische Materialien mit mannigfaltigen Materialeigenschaften wie mechanischer Belastbarkeit, Temperaturbeständigkeit und elektrischer Leitfähigkeit entwickelt. Insbesondere die Erforschung und Entwicklung neuer Halbleitermaterialien war ein Meilenstein in der Materialforschung des 20. Jahrhunderts, der es ermöglichte die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern maßzuschneidern und damit das Zeitalter der Informationstechnologie einleitete. Auf der Basis neuartiger leistungsfähiger Permanentmagnete und Hochtemperatur-Supraleiter konnten Wissenschaftler aber auch die Grundsteine für weitere maßgebende Zukunftstechnologien legen.

Die Materialforschung im 20. Jahrhundert brachte aber noch eine vollständig neue Materialklasse hervor, die der Polymere.<sup>[5]</sup> Seit der Mitte des 20. Jahrhunderts haben die Polymere einen Siegeszug angetreten, der sich nur mit dem der Stähle im 19. Jahrhundert vergleichen lässt. In erstaunlich kurzer Zeit wurde eine unüberschaubare Vielfalt von Polymeren in Form von Kunststoffprodukten entwickelt, die heute die moderne Welt prägt.<sup>[8]</sup> In vielen Branchen verdrängten die Kunststoffe die angestammten harten Materialien, weil diese flexibler, leichter, schneller und preiswerter herstellbar waren. Vor allem aber zeichneten sie sich dadurch aus, dass sie vielseitiger maßgeschneidert und mit einfachen polymerüblichen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Kalandrieren in die gewünschte Form gebracht werden konnten. In der Nachkriegszeit kamen erst die Standardkunststoffe auf, mit denen die

---

wachsenden Massenmärkte abgedeckt werden konnten. In den siebziger Jahren kamen die leistungsfähigeren technischen Polymere und in den achtziger Jahren die Hochleistungspolymere hinzu. Mit diesen schüttelten die Kunststoffe ihren Ruf als billige Ersatzstoffe ab. Seitdem hält bis heute ein neuer Trend an: Hochwertige Kunststoffe mit speziellen Eigenschaftsprofilen wie Temperaturbeständigkeit, mechanische Belastbarkeit, elektrische Leitfähigkeit oder Biokompatibilität werden aus speziellen Monomeren hergestellt. Solche Spezialkunststoffe haben längst den Einzug in unser alltägliches Leben gehalten und wären beispielsweise aus dem Automobilbau, der Medizintechnik sowie der Luft- und Raumfahrt gar nicht mehr wegzudenken. Darüber hinaus konnten auch zukunftssträchtige funktionale Polymere für Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts entwickelt werden, wie der Polytronik (Polymere in der Elektronik), mit einer Vielzahl von Anwendungen, beispielsweise in organischen Leuchtdioden (OLED), organischen Feldeffekttransistoren (OFET) oder der organischen Photovoltaik (OPV). Auch in der Informationstechnologie haben sich die Kunststoffe bereits durchgesetzt: Ohne kunststoffbasierte Speichermedien wie Mikrochips, Magnetbänder und CD-ROMs könnten Daten nicht in dem uns bekannten Ausmaß gespeichert, verarbeitet und übertragen werden.

Im 20. Jahrhundert wandte sich das Interesse der Wissenschaftler auch zunehmend der Kolloidforschung zu. Man erkannte, dass die Menschheit umgeben ist von Kolloiden wie der Milch und der Butter sowie Nebel und Rauch.<sup>[3]</sup> Speziell die Materialwissenschaftler interessierten sich für kolloidal strukturierte Festkörper wie die porösen Gesteine und Tone. Kolloide bestehen immer aus winzigen Miniphasen im Größenbereich von  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  m, also Domänen, Partikeln oder Poren, die in einem Matrixmedium dispergiert sind. Allgemein werden zwei Typen unterschieden: Entweder sind die Domänen härter und die Matrix weicher (Milch) oder umgekehrt (Butter). Die Kolloidwissenschaften befassen sich vor allem mit der Innenstruktur der dispergierten Miniphasen und ihrer Anbindung an die Matrix, die die Stabilität gewährleistet. Die wichtigsten Beispiele hierfür sind Schaumstoffe, Aerosole, Dendrimere, Nanonetzwerke, Aggregate aus amphiphilen Molekülen, Dispersionen von Gold-, Silber-, Siliziumdioxid- und Polymerpartikeln sowie Viren, Bakterien und Zellen. Prinzipiell sind solche Kolloide fraktal aufgebaut. Diese Kolloide erlaubten erstmals, die Struktur und Dynamik auf den übermolekularen, aber immer noch submikroskopischen Skalen von  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  m zu untersuchen. Deshalb spielten die kolloidalen Systeme eine herausragende Rolle als Modellsysteme für die kondensierte Materie, an denen eine Vielzahl von grundlegenden Phänomenen wie Kristallisation, Phasenumwandlung, Schmelzverhalten und Bruchmechanik in Mehrphasensystemen detailliert studiert werden konnten. Besonderes Augenmerk galt aber auch dem einzigartigen Fließverhalten der Kolloide.

Obwohl die klassischen Synthesemethoden für Polymere und Kolloide schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts entwickelt worden waren und daraus entstandene Produkte bereits in der Mitte des 20. Jahrhunderts als Hauptkomponenten von vielen großtechnischen Produkten eingesetzt wurden, war die Polymer- und Kolloidforschung vorwiegend den Chemikern und Ingenieuren überlassen.<sup>[9]</sup> Kolloidale Partikel kommen seit langem als Hauptkomponenten von industriellen Produkten wie Lebensmitteln, Kosmetika, Papier, Druckfarben, Lacken, Beschichtungen, photographischen Filmen und rheologischen Flüssigkeiten vor. Die Physiker befassten sich aber dennoch kaum mit den Eigenschaften der Polymere und Kolloide, sondern vorrangig mit den Phänomenen auf der Größenordnung der Atome, Atomkerne und der subatomaren Teilchen oder mit den makroskopischen Eigenschaften der Festkörper.<sup>[9]</sup> Der dazwischenliegende Skalenbereich der Polymere und kolloidalen Systeme, der zuweilen der mesoskopische Bereich genannt wird, wurde vermieden, einfach deshalb, weil man die Komplexität der submikroskopischen Aggregatstrukturen und ihrer Dynamik nicht erfassen konnte. Dies hat sich erst in den 1980er Jahren des letzten Jahrhunderts geändert, mit dem Aufkommen der speicherstarken Computer, die die Simulation solcher Systeme erlauben. Fraktale Strukturen und komplizierte, zuweilen chaotisch verlaufende Prozesse wurden abbildbar und damit analysierbar. Dem verdanken die komplizierten Polymer- und Kolloidsysteme eine Renaissance.

Die Geschichte dieser Systeme ist deshalb überaus interessant: Schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts untersuchte Wolfgang Ostwald die Eigenschaften von Polymeren und Kolloiden und veröffentlichte bereits im Jahr 1915 ein Buch mit dem Titel „*Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*“.<sup>[10]</sup> Auf der Basis seiner Forschung konnte beispielsweise die Ursache für die Farbigkeit von kolloidalen Dispersionen aufgeklärt werden.<sup>[11]</sup> Nach der wegweisenden Publikation von Hermann Staudinger im Jahr 1920 war auch die makromolekulare Struktur von Polymeren anerkannt.<sup>[12]</sup> Zur gleichen Zeit führten Georges

---

Friedel und Daniel Vorländer grundlegende Untersuchungen an Flüssigkristallen durch,<sup>[13, 14]</sup> die erstmals im Jahr 1888 von Friedrich Reinitzer anhand von reversiblen Farberscheinungen beim Erhitzen und Abkühlen von Cholesterylbenzoat beschrieben wurden.<sup>[15]</sup> Ebenfalls Anfang des 20. Jahrhunderts beobachteten Forscher die Trübung von konzentrierten Seifenlösungen (Tensiden).<sup>[16]</sup> Aufgrund der Lichtstreuung erkannten sie schnell, dass es sich hierbei um Aggregate von Seifenmolekülen handeln muss. Der Zusammenhang zwischen der mikroskopischen Struktur von Tensiden, Flüssigkristallen, Polymeren und Kolloiden und den makroskopischen Eigenschaften wurde jedoch lange Zeit nicht registriert. Erst viel später begriffen die Physiker, dass diesen supramolekularen Materialien einige universelle Ordnungs- und Eigenschaftsprinzipien zugrunde liegen, was eine gemeinsame Klassifizierung dieser Materialien nach ihren kollektiven Eigenschaften erlaubt. Eine Verallgemeinerung der Gesetzmäßigkeiten und die Verbindung von Struktur und Eigenschaften gelang Pierre-Gilles de Gennes, der für seine „Entdeckung, dass Methoden zur Untersuchung von Ordnungspänomenen in einfachen Systemen für komplexere Materieformen verallgemeinert werden können“, 1991 den Nobelpreis für Physik erhielt. De Gennes war der Vorreiter des Forschungsgebietes der Polymerphysik und führte erstmals den Oberbegriff der „weichen Materie“ ein.<sup>[17, 18]</sup> Unter der Materialklasse der weichen Materie werden Tenside, Flüssigkristalle, (Blockco-)Polymere, Kolloide und Makrobiomoleküle zusammengefasst. Obwohl diese Materialien auf den ersten Blick sehr unterschiedlich sind, besitzen sie eine Gemeinsamkeit: Ihre Nano- bis Mikrostrukturen aus meist komplexen makromolekularen Einheiten und deren Dynamik auf dieser mesoskopischen Längenskala bestimmen die einzigartigen makroskopischen Eigenschaften dieser Materialien.<sup>[19]</sup> Der Oberbegriff der weichen Materie entstammt ursprünglich den gemeinsamen makroskopischen mechanischen Eigenschaften von Kolloiden, Tensiden, Flüssigkristallen, bestimmten Biomaterialien und Polymeren in der Schmelze oder in Lösung.<sup>[3]</sup> Aufgrund der schwachen und kurzreichweitigen Wechselwirkung zwischen ihren Baueinheiten sind diese Materialien weich und fließfähig. Die Bausteine können sich aber auch zu supramolekularen Aggregaten, sogenannten *Mesophasen*, mit oft komplexen Aggregatstrukturen wie Tensid- oder Blockcopolymer Mizellen oder auch hochgeordneten Volumenphasen wie flüssigkristalline Phasen, zwei- oder mehrphasige Blockcopolymerstrukturen oder kolloidal-kristalline Phasen zusammenlagern.<sup>[3, 20]</sup> Solche Überstrukturen bilden sich meist ohne erkennbare äußere Einflüsse spontan aus ihren Baueinheiten, einem Prozess, der als *Selbstorganisation* bezeichnet wird.<sup>[5, 21]</sup> Das wichtigste Merkmal weicher Materie ist jedoch, dass der Grad der strukturellen Ordnung im Allgemeinen zwischen dem von kristallinen Festkörpern und isotropen Flüssigkeiten liegt.<sup>[3, 22]</sup> Die mangelnde kristalline Ordnung führt zu den „weichen“ mechanischen Eigenschaften dieser Materialien, da ihre Komponenten nur durch schwache, reversible Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe Wechselwirkungen,  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen, Metall-Ligand-Koordination oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden und deshalb kontinuierliche Umlagerungs- und Reorganisationsprozesse durchlaufen.<sup>[3, 20]</sup> Genau in diesem dynamischen Verhalten ist aber auch das wachsende Interesse an weicher Materie über die letzten Jahrzehnte begründet: Aus Sicht der Grundlagenforschung lassen sich auf der Basis von weicher Materie erstmals Festkörper realisieren, deren Eigenschaften überwiegend von der Entropie ihrer Baueinheiten bestimmt werden. Dies ermöglicht die Untersuchung von fundamentalen Phänomenen wie Selbstorganisation, Transportphänomene und interne Phasenumwandlungen. Aus Sicht der Materialforschung sind auf Basis der Selbstorganisationsprozesse weicher Materie wohldefinierte Strukturen im Bereich von 1-1000 nm zugänglich, die mit modernen Verfahren der Mikrofertigung nicht realisiert werden können. Dies bietet die Möglichkeit neuartige und innovative Nanomaterialien herzustellen, die vielfältige Anwendungen in der modernen Nanotechnologie versprechen.



---

## 2. Weiche Materie als neue Klasse funktionaler Materialien

---

Nanostrukturierte weiche Materie ist nicht nur von besonderem Interesse für die Grundlagenforschung, sondern eröffnet auch vielfältige Möglichkeiten für die Realisierung von adaptiven und steuerbaren Materialien für Zukunftstechnologien jenseits unserer Vorstellungskraft.<sup>[5]</sup> Eine besondere Eigenschaft supramolekularer Aggregatstrukturen ist, dass sie empfindlich auf Störungen in ihrer Umgebung durch eine Anpassung ihrer Form, strukturellen Ordnung, Funktionalität oder Bewegung reagieren.<sup>[23]</sup> In der aktuellen Forschung wird versucht diese Eigenschaften gezielt in Materialien einzubinden, um neuartige intelligente Materialien für zukünftige Anwendungen als Sensoren, Aktuatoren, für die gezielte Wirkstofffreisetzung oder auch aktive Bauelemente in der Robotik zu entwickeln, die auf verschiedene Bedingungen in ihrer Umgebung durch eine Änderung der Form, der Oberflächeneigenschaften und Oberflächenfunktion reagieren können.<sup>[23, 24]</sup> Allerdings ist die Materialforschung noch weit davon entfernt, die vielfältigen und ausgefeilten adaptiven Eigenschaften von biologischen Systemen vollständig nachzuahmen. Adaptive biologische Systeme veranschaulichen eindrucksvoll, wie Signale aus der Umgebung effizient in eine Änderung der Form, Farbe oder sogar der Bewegung übersetzt werden können.<sup>[25]</sup> Ein wichtiges Beispiel hierfür sind Pflanzen, die die Fähigkeit besitzen ihre Blätter dynamisch nach dem Sonnenlicht auszurichten.<sup>[23]</sup> Die Fähigkeit von Tintenfischen und Chamäleons, ihre Farbe dynamisch an ihre Umgebung anzupassen, ist ein weiteres Beispiel für solche adaptiven Eigenschaften in der Natur.<sup>[23]</sup>

Insbesondere diese einzigartigen optischen Eigenschaften und die Farbenvielfalt von Lebewesen und Materialien, die in der Natur vorkommen, haben die Menschheit schon immer fasziniert.<sup>[26]</sup> Die bunten Färbungen von Lebewesen dienen häufig der Signalübermittlung wie beispielsweise bei der Partnersuche, beim Anlocken von Beutetieren oder beim Abschrecken oder Tarnen vor Raubtieren, wie im Falle der Tintenfische und Chamäleons. In den meisten Fällen ist die Färbung von Lebewesen von entscheidender Bedeutung für ihr Überleben. Die hellsten und lebendigsten Farben in der Natur ergeben sich dabei aus der Wechselwirkung von Licht mit Oberflächen, die periodische Strukturen auf der Mikro- und Nanometerskala aufweisen.<sup>[27-29]</sup> Diese Art der Farbgebung wird deshalb auch als Strukturfarbe bezeichnet. Die Strukturfarben sind den herkömmlichen Farbstoff- oder Pigmentfarben in Bezug auf Materialbeständigkeit weit überlegen, da diese auch bei noch so hoher Lichtabsorption nicht verblassen.<sup>[29]</sup> Darüber hinaus sind strukturfarbige Materialien im Vergleich zu metallhaltigen anorganischen Pigmenten und organischen Farbstoffen toxikologisch unbedenklich. In der Natur sind solche Strukturfarben vor allem in Biomineralien,<sup>[30, 31]</sup> Pflanzen,<sup>[32, 33]</sup> Vögeln,<sup>[34, 35]</sup> Fischen und Insekten zu finden.<sup>[36-38]</sup> Aufgrund der außerordentlichen Brillanz, der Vielfältigkeit und der guten Beständigkeit dieser Farben rückten solche strukturfarbigen Materialien immer mehr in den Fokus der aktuellen Forschung. Das Hauptaugenmerk ist dabei auf die künstliche Nachstellung und die Untersuchung der optischen Eigenschaften solcher Systeme gerichtet, um die untersuchten Phänomene später auf die Technik übertragen und neuartige Materialien entwickeln und konstruieren zu können.<sup>[39]</sup> Von besonderem Interesse ist hierbei, dass viele Lebewesen wie beispielsweise Tintenfische oder Chamäleons eine sehr schnelle Reaktion auf verschiedene äußere Reize wie Sexualhormone, Licht und Temperatur zeigen und die Färbung ihrer Haut schnell und reversibel an ihrer Umgebung anpassen können.<sup>[28]</sup> In vielen technologischen Bereichen besteht wachsendes Interesse an solchen Materialien, deren optische Eigenschaften unter dem Einfluss äußerer Reize reversibel geschaltet werden können, beispielsweise für Sensoren, Farbbildschirme, optische Beschichtungen und verschiedene optische Bauteile.<sup>[40, 41]</sup> Beispielsweise könnten diese Materialien als optische Schalter in der Optoelektronik oder als Beschichtung für die Tarnung von Kleidung oder Fahrzeugen eingesetzt werden, deren Farbe sich an die jeweilige Umgebung angleicht. Darüber hinaus könnte auf Basis solcher Materialien auch Echtheitsmerkmale für Luxusartikel oder Sicherheitsmerkmale für Wertdokumente realisiert werden.

Durch die Nachahmung solcher anpassungsfähiger Farberscheinungen von aktiven biologischen Strukturen wurde in den letzten Jahren eine ganz neue Klasse von hocheffizienten und steuerbaren optischen Bauteilen entwickelt.<sup>[29, 40-45]</sup> Durch die Kombination der optischen Eigenschaften von nanostrukturierten Materialien mit reversibel schaltbaren, sogenannten *Stimuli-responsiven*, Polymeren konnten verschiedene künstliche nanostrukturierte polymere und hybride Systeme realisiert werden, deren optische Eigenschaften empfindlich auf Änderungen in ihrer Umgebung ansprechen. Heutzutage existieren etliche

Methoden nanostrukturierte Materialien herzustellen, die durch eine Vielzahl von physikalischen oder chemischen Stimuli eine reversible Farbänderung im Material hervorrufen. Durch die Verwendung spezieller Monomere und Polymerarchitekturen können entweder Stimuli-responsive Nanoarchitekturen aufgebaut oder vorgefertigte Architekturen nachträglich funktionalisiert werden. Im Folgenden werden zunächst verschiedene, in der Natur vorkommende Nanostrukturen vorgestellt, von denen sich diese Materialien ableiten, bevor die grundlegenden Prinzipien von Stimuli-responsiven Polymeren an einigen ausgewählten Beispielen erläutert werden.

## 2.1. Natürliche photonische Nanoarchitekturen

Wie im vorherigen Abschnitt bereits angedeutet, ist das Prinzip der Strukturfarben in der Natur sehr weit verbreitet.<sup>[27, 45, 46]</sup> Durch die Bestrahlung solcher strukturierten Materialien mit Sonnenlicht entsteht ein farbenreiches Erscheinungsbild, das nicht auf der Absorption des Lichts, sondern auf seiner Reflexion an den submikroskopischen Strukturen beruht, an denen das weiße Licht der Sonne gerichtet gestreut und als Farbe reflektiert wird. Dabei spielt das konkrete Material aus denen diese Strukturen aufgebaut sind nicht die Hauptrolle. Ausschlaggebend ist, dass sich der Brechungsindex innerhalb der Struktur periodisch ändert. Das Eigenschaftsprofil dieser Effekt- oder Strukturfarben ist vielfältiger als das der Absorptionsfarben. Sie sind oft intensiver und können vor allem variable Farbeindrücke vermitteln. Die Natur hat im Laufe der Evolution viele verschiedene Nano-/Mikrostrukturen geschaffen, die das Licht farbselektiv reflektieren. Die Beispiele in Abbildung 1 zeigen Naturfarben, die rein auf dem Prinzip der Strukturfarben beruhen.

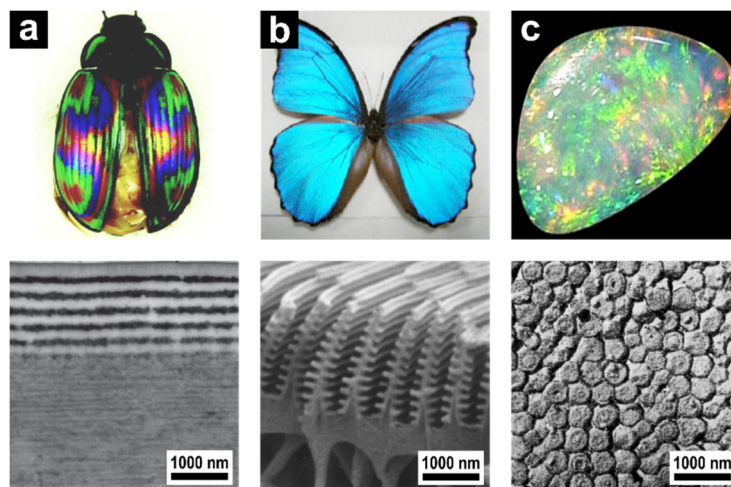


Abbildung 1: Fotos und Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen von natürlichen photonischen Nanoarchitekturen, die weißes Licht farbselektiv reflektieren: (a) Prachtkäfer,<sup>[37, 47]</sup> (b) blauer Morphofalter,<sup>[38, 48]</sup> und (c) natürlicher Opaledelstein.<sup>[31]</sup>

Ein wichtiges Beispiel für solche Farbeffekte aus der Natur sind die Panzer der Prachtkäfer, die oft einen bunten, metallischen Glanz aufweisen (Abbildung 1a).<sup>[37, 47]</sup> Der Panzer besteht aus einer eindimensionalen Struktur von Schichten unterschiedlicher Brechungsindizes, von denen fast monochromatische, also spektral beinahe reine Farben ausgesendet werden. Ähnliche Reflexionsfarben sind auch von Ölflecken, Pfauenfedern und perlmutterhaltigen Muschelschalen bekannt. Das Reflexionsprinzip ist dabei immer das Gleiche: Einfallendes Licht wird an einer Schichtstruktur interferierend reflektiert. Da die Interferenz vom Einfallswinkel abhängt, erscheinen die Käfer je nach Perspektive in einer anderen Farbe.

Weitere Beispiele aus der Natur sind die besonders brillanten Farben der Flügel einiger Schmetterlinge, die durch Strukturen erzeugt werden, deren Abmessungen im Größenbereich des sichtbaren Lichts liegen. Beispielsweise zeigen die Flügel des blauen Morphofalters eine metallische blau-schimmernde Grundfärbung (Abbildung 1b).<sup>[38, 48]</sup> Die Flügel sind von Schuppen aus Chitin belegt, die aus verschie-



---

denen Substrukturen aufgebaut sind. Zum einen bestehen diese Schuppen aus eindimensionalen Strukturen von alternierenden Schichten aus Luft und Chitin, aber auch aus zweidimensionalen Strukturen von baumartigen Chitin-Lamellen. An diesen Strukturen wird das einfallende Licht mehr oder weniger diffus gestreut, wodurch das Licht als sehr einheitliche und brillante Farbe reflektiert wird.

Das wohl bekannteste Beispiel aus der Natur ist jedoch der Opaledelstein. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an solchen natürlichen Opaledelsteinen offenbarten, dass diese aus einheitlichen  $\text{SiO}_2$ -Kugeln mit Durchmessern im Größenbereich von 200-350 nm aufgebaut sind, die in einer dreidimensionalen Struktur einer dichtesten Kugelpackung angeordnet vorliegen.<sup>[31]</sup> Da der Abstand der dichtestgepackten Schichten dieser Struktur im Größenbereich des sichtbaren Lichts liegen, wird Licht einer bestimmten Wellenlänge an der Struktur gebeugt und als einheitliche Farbe farbselektiv reflektiert. Allerdings sind die natürlichen Opaledelsteine nicht perfekt geordnet. Sie besitzen eine eher polykristalline Struktur, in der die Kristallite in verschiedene Raumrichtungen orientiert vorliegen. Fällt weißes Licht auf einen natürlichen Opaledelstein, wird Licht unterschiedlicher Wellenlängen reflektiert, wobei alle Farben des Regenbogens in den verschiedenen Domänen des Opals in Erscheinung treten.

Die hier vorgestellten Materialien zählen wegen ihrer besonderen optischen Eigenschaften auf Basis der gerichteten Lichtstreuung zu den photonischen Kristallen.<sup>[4]</sup> Photonische Kristalle bestehen im Allgemeinen aus submikroskopischen Strukturen deren Brechungsindex sich auf der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts periodisch ändert. Durch die Wechselwirkung des Lichts mit der periodischen Materialstruktur wird die Lichtausbreitung in bestimmten Richtungen des Materials effektiv unterbunden, weshalb das Licht in verschiedenen Richtungen farbselektiv reflektiert wird.<sup>[49]</sup> Das Prinzip der photonischen Kristalle wird in Kapitel 3 ausführlich erläutert werden. Insbesondere wegen ihrer winkelabhängigen Strukturfarben und den damit verbundenen photonischen Eigenschaften wird in der aktuellen Forschung versucht, solche Strukturen synthetisch nachzustellen.<sup>[39, 50]</sup> Die Erzeugung einheitlicher und qualitativ hochwertiger submikroskopischer Strukturen für den sichtbaren Wellenlängenbereich ist jedoch immer noch schwer zu verwirklichen. Von den Prachtkäfern abgeleitete eindimensionale Strukturen sind dabei noch relativ einfach zu realisieren und werden bereits industriell durch Abscheidung alternierender Schichten von Materialien mit hohem und niedrigem Brechungsindex aus der Gasphase hergestellt.<sup>[51]</sup> Zweidimensionale Strukturen, ähnlich denen der Schmetterlingsflügel, sind ebenfalls bereits durch moderne lithografische Methoden und verschiedene Ätzverfahren zugänglich.<sup>[52, 53]</sup> Ein bislang immer noch nicht ausreichend gelöstes Problem stellt die Herstellung von dreidimensionaler Strukturen dar. Dreidimensionale Mikrostrukturen können zwar bereits durch holographische Lithografie oder Laserverfahren erzeugt werden,<sup>[54-56]</sup> jedoch sind dreidimensionale Strukturen mit Abmessungen von wenigen hundert Nanometern in ausreichender Qualität mit diese Methoden noch nicht realisierbar. Über die letzten Jahrzehnte hat sich deshalb zunehmend die Selbstorganisation monodisperser Kolloidpartikel als Methode der Wahl herauskristallisiert, die es ermöglicht dreidimensional geordnete Strukturen herzustellen, die sich von der Struktur der natürlichen Opale ableiten. Die verschiedenen Methoden zur Herstellung und Organisation von einheitlichen Kolloiden werden deshalb wegen der Wichtigkeit für diese Arbeit in Kapitel 4 vorgestellt.

Reversible Änderungen der Strukturfarbe ergeben sich aus Veränderungen in der Periodizität der Struktur und/oder dem Brechungsindex der Materialien, aus denen solche photonische Strukturen aufgebaut werden (vgl. Kapitel 3.3). Durch den Aufbau oder eine nachträgliche Funktionalisierung von den hier vorgestellten natürlichen photonischen Nanoarchitekturen mit Stimuli-responsiven Polymeren kann jeder dieser Strukturtypen so modifiziert werden, dass sie auf verschiedene äußere Reize durch eine Farbänderung reagieren. Die wichtigsten Klassen Stimuli-responsiver Polymere, die bereits erfolgreich hierfür eingesetzt wurden, werden im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt.

## 2.2. Stimuli-responsive Polymere

Die in den vorangegangenen Abschnitten aufgeführten adaptiven und steuerbaren Systeme aus der Natur sind überwiegend aus Biopolymere wie Proteinen, Polysacchariden, Lipiden und Nukleinsäuren aufgebaut.<sup>[57-59]</sup> Um solche System synthetisch nachstellen zu können, fokussierte sich die Polymerforschung über die letzten Jahrzehnte insbesondere auf die Entwicklung neuartiger, künstlicher Polymere, deren Eigenschaften auf der Basis spezieller Monomere oder Syntheseverfahren an die der natürlichen Polymere angepasst werden sollten.<sup>[60-65]</sup> Eine ganz bestimmte Klasse von synthetischen Polymeren trat dabei aufgrund ihrer einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften und der daraus resultierenden vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten immer mehr in den Vordergrund: Die Klasse der sogenannten *Stimuli-responsiven Polymere*. Diese intelligenten Polymere sind in der Lage, Veränderungen ihrer lokalen Umgebung in Änderungen ihrer chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften zu übersetzen.<sup>[66-68]</sup> Bereits kleinste Veränderungen von äußeren Einflüssen, sogenannter *Stimuli* wie beispielsweise Temperatur, pH-Wert, Ionenstärke, Lösungsmittel, Licht, mechanischem Stress, magnetische Felder, Redox-Reagenzien oder elektrischem Strom wirken sich drastisch auf die Kettenkonformation und somit auf die makroskopischen Eigenschaften dieser Polymere aus.<sup>[25, 59, 69, 70]</sup> Mit speziellen Syntheseverfahren können solche Polymere als Homopolymere, statistische Copolymere, Block- und Pfropfcopolymere aufgebaut und sowohl in Lösung oder als Volumenmaterial, aber auch als oberflächenverankerte Polymerbürsten, Polymernetzwerke oder dünne Schichten eingesetzt werden.<sup>[57, 71-73]</sup> Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften finden diese Polymere bereits Anwendung in vielen technologischen Bereichen wie bei der Freisetzung von eingekapselten Materialien und Arzneimitteln,<sup>[74]</sup> beim Zellwachstum,<sup>[75]</sup> als mechanische Aktoren und Sensoren,<sup>[25, 76]</sup> in der medizinischen Diagnostik,<sup>[77]</sup> für die steuerbare Benetzung von Oberflächen,<sup>[78-80]</sup> in der Trenntechnik sowie dem gesteuerten Durchfluss von Molekülen und Ionen durch Membranen.<sup>[81, 82]</sup>

Generell induzieren die verschiedenen äußere Stimuli eine reversible Änderung der Kettenkonformation, woraufhin sich die makroskopischen Eigenschaften der Stimuli-responsiven Polymere signifikant ändern. Diese zeigen aufgrund der veränderten Situation ihrer Polymerketten beispielsweise ein reversibles Quellverhalten, eine reversible Löslichkeit oder eine reversible Organisation in geordnete Überstrukturen wie Mizellen, Kapseln, gestreckte oder kollabierte Polymerbürsten.<sup>[57, 71]</sup> Die stimuli-responsiven Eigenschaften von Polymeren in Lösung oder in gequollenen Netzwerken, sogenannten *Gelen*, werden im Allgemeinen danach eingeteilt, durch welchen stimuli-responsiven Mechanismus sich die Konformation der einzelnen Polymerkette oder des Netzwerkes ändert. Meist sind die Reaktionen des Polymers auf äußere Stimuli auf veränderte nichtkovalente Wechselwirkungen,<sup>[69]</sup> auf chemische Reaktionen von funktionellen Gruppen in der Polymerkette sowie auf eine dadurch veränderte Ladungsdichte zurückzuführen.<sup>[57, 59, 72]</sup> Wie in Abbildung 2 am Beispiel einer Polymerkette und eines Polymernetzwerkes gezeigt, führt der Einfluss eines äußeren Stimulus zu einer Konformationsänderung in der Polymerkette von einem eher gestreckten in einen kollabierten Zustand, was eine Änderung des hydrodynamischen Volumens der Polymerketten oder einen Volumenphasenübergang des Polymernetzwerkes bewirkt.

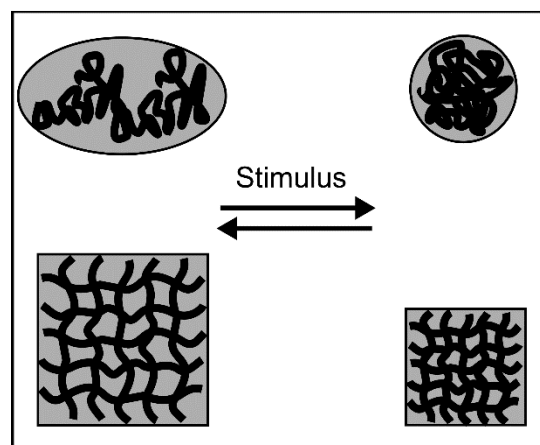


Abbildung 2: Schematische Darstellung der reversiblen Konformationsänderung einer Polymerkette in Lösungen und des reversiblen Volumenphasenübergangs eines gequollenen Polymernetzwerkes unter dem Einfluss eines äußeren Stimulus.<sup>[70]</sup>

In den meisten Fällen ist die Reaktion des Polymers auf den Stimulus reversibel, sodass das Polymer nach dem Entfernen des Stimulus wieder in seinen ursprünglichen Zustand relaxiert.<sup>[70]</sup> Dies ist ebenfalls in Abbildung 2 angedeutet: Nach dem Entfernen des Stimulus weitet sich das Polymerknäuel wieder auf und das Polymernetzwerk quillt. In den letzten zehn Jahren wurde die Entwicklung Stimuli-responsiver Polymere auf der Basis neuartiger Schaltungsmechanismen immer weiter vorangetrieben. Um den Grund für die Vielfältigkeit der verschiedenen Stimuli-responsiven Mechanismen zu verstehen, soll zunächst erläutert werden, was unter einem Stimuli-responsiven Polymeren verstanden werden kann.

Stimuli-responsive Polymere tragen bestimmte funktionelle Gruppen, die entweder in die Hauptkette oder Seitenkette des Polymers eingebaut werden können und die auf Einwirkung äußerer Reize reagieren, wodurch sich die Eigenschaften des Polymers, wie zuvor beschrieben, deutlich ändern. Durch die Kombination verschiedener funktioneller Gruppen mit Stimuli-responsiven Eigenschaften in einem einzigen Polymer können auch multi-Stimuli-responsive Polymere erhalten werden, die in der Lage sind, auf mehrere unterschiedliche Reize anzusprechen.<sup>[83, 84]</sup> Die Reize, auf die das Polymer reagieren kann, lassen sich sehr allgemein in drei Gruppen einteilen: Bei der ersten Gruppe handelt es sich um biologische Stimuli, zu denen Biomakromoleküle wie Glucose, Rezeptoren oder Enzyme gehören, die im Folgenden jedoch nicht genauer erläutert werden.<sup>[59]</sup> Zu der zweiten Gruppe zählen die physikalischen Stimuli wie Temperatur, Licht, Ultraschall, mechanische Deformation und magnetische oder elektrische Felder.<sup>[59]</sup> Temperaturempfindliche Polymere sind hierbei die wohl am häufigsten untersuchten Materialien (Abbildung 3).<sup>[85-87]</sup> Als weiterer wichtiger physikalischer Stimulus gilt Licht. Zu lichtempfindlichen funktionellen Gruppen zählen insbesondere die in Abbildung 3 gezeigten Spiropyrane und Azobenzole.<sup>[85, 86, 88]</sup>

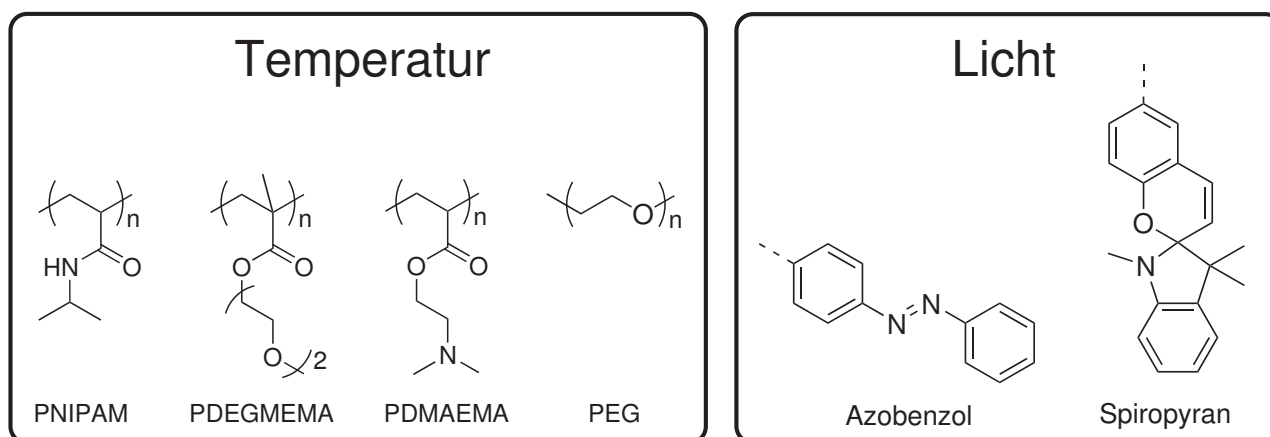


Abbildung 3: Wichtige Beispiele für thermo-responsive Polymere (links: Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM), Poly(diethyleneglycolmethylmethacrylat) PDEGMEMA, Poly(dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) und Polyethyleneglycol (PEG)) und licht-responsive funktionelle Gruppen (rechts).

Durch Temperaturänderung können auf einfachem Wege intrinsische Eigenschaften der Polymere wie die Konformation, die Löslichkeit sowie die Hydrophilie/Hydrophobie eines Polymers beeinflusst werden. In wässrigen Lösung weisen thermo-responsive Polymere wie Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM), Poly(diethyleneglycolmethylmethacrylat) PDEGMEMA, Poly(dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) und Polyethyleneglycol (PEG) bei einer bestimmten Temperatur einen Übergang von einem Einphasen- in ein Zweiphasensystem auf. Dabei können die Phasenübergänge in Abhängigkeit der Richtung, in der sie ablaufen, in zwei Kategorien unterteilt werden: Polymere mit einer oberen kritischen Lösungstemperatur (englisch: upper critical solution temperature, UCST) sind unterhalb der kritischen Temperatur im Lösungsmittel unlöslich. Oberhalb dieser Temperatur gehen sie hingegen in ein gelöstes Einphasensystem über. Dagegen sind Polymere mit einer unteren kritischen Lösungstemperatur (englisch: lower critical solution temperature, LCST) bei niedrigeren Temperaturen im Lösungsmittel löslich und oberhalb der LCST unlöslich. Eine strukturelle Voraussetzung für eine LCST im wässrigen Medium ist in den jeweiligen Polymerklassen zu finden. In den letzten beiden Jahrzehnten wurde insbesondere das thermo-responsive Polymer PNIPAM intensiv untersucht.<sup>[89]</sup> Wasser verhält sich

für dieses Polymere wegen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und den Amid-Gruppen bei Raumtemperatur als ein geeignetes Lösungsmittel. Diese Wasserstoffbrückenbindungen werden beim Erhitzen jedoch zunehmend gestört wodurch Wasser zu einem schlechteren Lösungsmittel wird, was zu einem Kollaps der Polymerkette führt. Dieses wärmeempfindliche Polymer besitzt beispielsweise eine LCST bei ungefähr 32 °C.<sup>[89]</sup> Dieser Wert der LCST beziehungsweise der UCST hängt jedoch empfindlich von dem jeweiligen Polymer und seiner direkten Umgebung ab.

Durch Bestrahlung von Licht-responsiven Polymeren mit Licht einer spezifischen Wellenlänge und Intensität und den damit verbundenen Änderungen der Molekülstruktur durch Bindungsbildung oder Bindungsspaltung, intermolekulare Umlagerungen oder Isomerisierungsreaktionen können ebenfalls gezielt dessen Eigenschaften beeinflusst werden. Die Mehrheit der Studien in der Literatur konzentriert sich insbesondere auf die cis-trans-Isomerisierung der Azobenzoleinheiten.<sup>[90, 91]</sup> Eine Besonderheit der Azobenzole ist, dass sich die beiden Isomere durch UV-Licht bestimmter Wellenlänge oder durch Wärme reversibel ineinander umwandeln lassen. Wird das (E)-Isomer mit UV-Licht einer Wellenlänge von 330-380 nm bestrahlt, wandelt es sich in das (Z)-Isomer um. Wird das (Z)-Isomer hingegen mit Licht einer Wellenlänge größer 420 nm bestrahlt oder erwärmt, so geht es in die thermodynamisch günstigere (E)-Form über. Beide Isomere unterscheiden sich hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften stark voneinander. Das (E)-Isomer besitzt aufgrund seiner Symmetrie nahezu kein Dipolmoment, wohingegen das (Z)-Isomer ein hohes Dipolmoment aufweist.<sup>[92]</sup> Darüber hinaus unterscheiden sich beide Isomere stark in ihrer räumlichen Ausdehnung.<sup>[93]</sup> Beide Isomere zeigen deshalb Unterschiede in ihrer Löslichkeit und ihrem Schmelzverhalten. Diese Eigenschaften lassen sich direkt auf Polymerketten übertragen. Hierbei kann das Azobenzol beispielsweise als bifunktionelles Vernetzungsreagenz in ein Polymernetzwerk eingebaut werden.<sup>[94]</sup> Durch das Schalten mit Licht, kann die Konfiguration der Azo-Gruppe und somit die Konformation der Polymerkette direkt beeinflusst werden. Eine UV-Bestrahlung von Azobenzol-haltigen Polymernetzwerken kann daher einen reversiblen Volumenphasenübergang in Polymernetzwerken bewirken.

Zur letzten Gruppe zählen die chemischen Stimuli wie Änderungen der Ionenstärke, des Lösungsmittels, der Redox-Aktivität und des pH-Werts.<sup>[95]</sup> Polymere, die auf verschiedenen Ionen oder den pH-Wert in ihrer Umgebung ansprechen sind ausführlich untersucht (Abbildung 4).<sup>[96]</sup> Ein weiterer, aktuell sehr populärer Stimulus sind Redox-Reaktionen an polymergebundenen, Redox-aktiven Gruppen.<sup>[97, 98]</sup> Zu den Redox-responsiven funktionellen Gruppen zählen insbesondere die in Abbildung 4 gezeigten Nitroxide, Ferrocene und Disulfide.<sup>[98, 99]</sup>

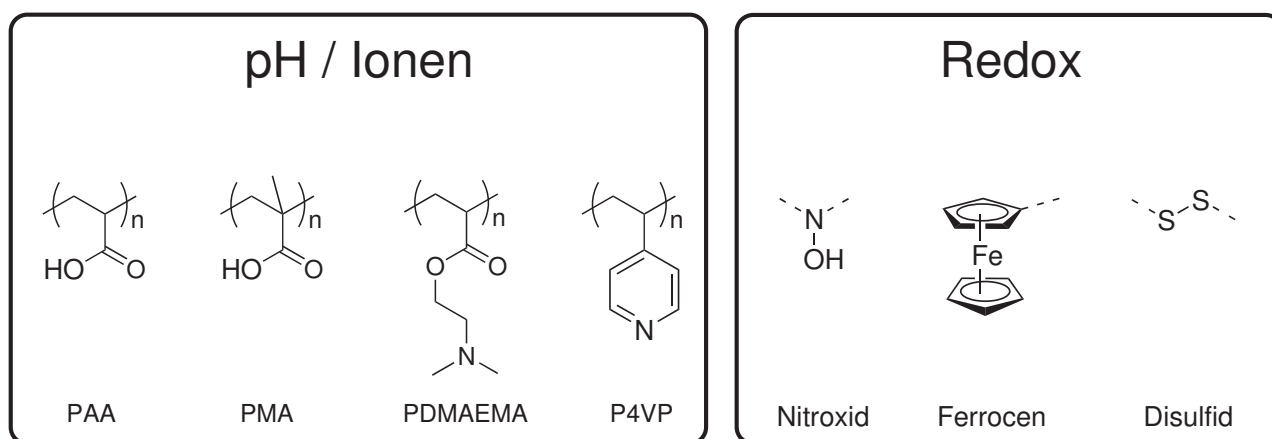


Abbildung 4: Wichtige Beispiele für pH- und Ionen-responsive Polymere (links: Polyacrylsäure (PAA), Polymethacrylsäure (PMAA), Poly(dimethyl-aminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) und Poly(4-vinylpyridin) (P4VP)) und Redox-responsive funktionelle Gruppen (rechts).

Polysäuren wie Polyacrylsäure (PAA) oder Polymethacrylsäure (PMAA) sowie Polybasen wie Poly(dimethyl-aminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) oder Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) tragen schwache Elektrolytgruppen wie Carboxyl- oder Aminogruppen in ihrer Polymerkette, die in Abhängigkeit des pH-Wertes

---

des umgebenden Mediums protoniert oder deprotoniert werden können. Durch die Abgabe oder Aufnahme von Protonen ändert sich die Ladungsdichte in den Polymerketten. Sowohl wegen der elektrostatischen Abstoßung der gleichsinnig geladenen Ionen als auch einem daraus resultierenden erhöhten osmotischen Druck von Gegenionen strecken sich die Polymerketten und das hydrodynamische Volumen ändert sich sehr stark.<sup>[70]</sup> Aus diesem Grund reagieren pH-responsive Polymere auch immer auf eine veränderte Ionenstärke in ihrem umgebenden Medium und somit selektiv auf verschiedene Ionen. Die Ladungsdichte verringert sich dabei mit zunehmender Ionenstärke, weshalb die Polymerketten bei hohen Ionenstärken vollständig kollabieren.

Redox-responsive Polymere, die Nitroxid- oder Disulfid-Gruppen tragen, reagieren auf Oxidations- oder Reduktionsmittel sowie auf elektrischen Strom durch die Ausbildung oder Dissoziation chemischer Bindungen. Beispielsweise bilden Thiol-funktionalisierte Polymere in Anwesenheit von Oxidationsmitteln über Disulfidbrücken hochvernetzte und temperaturstabile Gele.<sup>[59, 100, 101]</sup> Nach der Zugabe von Reduktionsmitteln lösen sich diese Gele innerhalb von Sekunden wieder auf. Eine weitere interessante Redox-aktive Gruppe ist außerdem das Ferrocen. Wegen seiner reversiblen Oxidation zum Ferrocenium-Ion ist der Einbau von Ferrocen-Einheiten für Redox-schaltbare Polymere von besonderem Interesse. Wenn Ferrocen-Gruppen kovalent in das Polymerrückgrat eingebaut oder an die Seitenketten angebunden sind und oxidiert werden, ändert sich die molekulare Umgebung des Polymers aufgrund der erhöhten Ladungsdichte in der Polymerkette. Hierdurch ist neben der Aufweitung der Polymerkette durch dessen Oxidation ebenfalls eine Veränderung der Lösungseigenschaften zu beobachten. Durch die Einführung von Ladungen in das Polymer wird ein hochgeladener Polyelektrolyt erzeugt und somit eine Schaltung von hydrophob zu hydrophil erreicht, wodurch die resultierenden Ferrocen-haltigen Polymere in polaren Lösungsmitteln löslich werden. Durch chemische sowie elektrochemische Oxidation/Reduktion des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaares gelingt es also, die Eigenschaften von Polymeren wie dem Quellverhalten, der Löslichkeit und der Polarität reversibel zu schalten. Die Ferrocen Redox-Reaktion ist darüber hinaus sehr schnell und hoch reversibel, weshalb dieses System sehr interessant ist für verschiedenste Anwendungen wie beispielsweise schaltbare Oberflächenbeschichtungen,<sup>[80]</sup> dem schaltbaren Durchfluss von Ionen durch Polymermembranen oder auch schaltbare Biocontainer.<sup>[82, 102]</sup>



---

### 3. Optische Eigenschaften von photonischen Kristallen

---

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die verschiedenen Erscheinungsformen weicher Materie und die Selbstorganisation zu geordneten Überstrukturen sowie das immense Potential anpassungsfähiger Materialien am Beispiel der Stimuli-responsiven Polymere eingeleitet wurden, soll in diesem Kapitel näher auf die Wechselwirkung von Licht mit nanostrukturierter weicher Materie eingegangen werden. Beispiele hierfür aus der Natur wurden bereits in Kapitel 2.1 vorgestellt. Die Gemeinsamkeit zwischen allen periodischen Strukturen sind ihre schillernden, winkelabhängigen Reflexionsfarben. Diese richtungsabhängige Wechselwirkung mit Photonen und die damit einhergehenden photonischen Eigenschaften solcher photonischen Kristalle werden durch die Beugung des Lichts an der periodischen Architektur dieser Materialien verursacht.

Das Konzept der photonischen Kristalle, die die intrinsische Fähigkeit besitzen die Ausbreitung von Photonen in einem bestimmten Frequenzbereich zu steuern und zu manipulieren, wurde erstmals von Yablonovich und John im Jahr 1987 eingeführt.<sup>[103, 104]</sup> Obwohl die Kontrolle von Photonen durch periodische Strukturen bereits an einer Vielzahl von Architekturen demonstriert wurde,<sup>[105]</sup> wird sich dieses Kapitel auf die von den natürlichen Opaledelsteinen abgeleiteten Strukturen konzentrieren. Photonische Kristalle aus opalartigen Strukturen, die aus monodispersen kolloidalen Partikeln aufgebaut werden, bieten eine gute Grundlage für die Untersuchung der Lichtausbreitung in Materialien mit periodisch angeordneten Domänen.<sup>[4, 49, 106]</sup> Die optischen Eigenschaften von Opalen sind deshalb mittlerweile sehr gut verstanden. Opale sind aber nicht nur wegen ihrer außergewöhnlichen optischen Eigenschaften die Vorreiter für photonische Kristalle, sondern insbesondere auch wegen ihrer einfachen Herstellung, bei der eine hochgeordnete dreidimensionale Struktur durch die Selbstorganisation von monodispersen Kolloiden aufgebaut wird.<sup>[107-111]</sup> Ein Überblick über die wichtigsten Herstellungsverfahren für diese sogenannten *kolloidalen photonischen Kristalle* wird deshalb in Kapitel 4 gegeben. Kolloidale photonische Kristalle und daraus abgeleitete Strukturen weisen ebenfalls intensive Strukturfarben auf. Durch den Aufbau oder die nachträgliche Funktionalisierung dieser Strukturen mit Stimuli-responsiven Polymeren können die kolloidalen photonischen Kristalle außerdem so gestaltet werden, dass sich ihre optischen Eigenschaften unter dem Einfluss verschiedener Stimuli reversibel schalten lassen.<sup>[40-42]</sup> Die reversible Schaltung der Reflexionsfarbe eröffnet beispielsweise die Möglichkeit optische Bauteile zu entwickeln, deren Funktionsweise auf einem reversiblen Farbwechsel beruht, wie Sensoren, Displays, Sicherheitsmerkmale und optischer Datenspeicher. Im Folgenden werden zunächst die Grundlagen und optischen Eigenschaften von photonischen Kristallen am Beispiel der Opalstruktur in ihren Grundzügen erläutert, bevor die generellen Strategien zu schaltbaren Strukturen und ausgewählte Beispiele einiger faszinierender Anwendungen Stimuli-responsiver kolloidaler photonischer Kristalle vorgestellt werden.

#### 3.1. Grundlagen photonischer Kristalle

Photonische Kristalle entstehen, wenn in Festkörpern periodische Variationen des Brechungsindex geschaffen werden.<sup>[4, 49, 112, 113]</sup> Licht wird durch Streuung und Interferenz an diesen Strukturen analog der Streuung von Röntgenstrahlung an kristallinen Festkörpern beeinflusst. Voraussetzung ist, dass die Strukturgröße der periodischen Variation des Brechungsindex in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge des Lichts liegt. Die Periodizität der dielektrischen Medien kann dabei in verschiedenen Dimensionen vorliegen. Abhängig von der Dimensionalität der Struktur wird zwischen ein-, zwei und dreidimensionalen (1D, 2D, 3D) photonischen Kristallen unterschieden. 1D photonische Kristalle werden von Schichtsystemen gebildet, 2D photonische Kristalle von geordneten Säulen oder Kanälen. 3D photonische Kristalle erfordern hingegen Kristallgitter, wie sie von Atom- oder Molekulkristallen bekannt sind (Abbildung 5). Die Gitterabstände müssen demgegenüber aber auf das etwa 1000-fache vergrößert werden und liegen damit im Bereich von einigen hundert Nanometern. Photonische Kristalle sind somit in gewisser Weise das optische Pendant zu elektronischen Halbleitern, weshalb zur Beschreibung der optischen Eigenschaften oft eine Analogie zur Bändertheorie der klassischen Halbleiterphysik gezogen wird. Die photonischen Kristalle können somit als eine Art „*makroskopischer Kristall*“ betrachtet werden, der aus sogenannten „*dielektrischen Superatomen*“ aufgebaut wird.

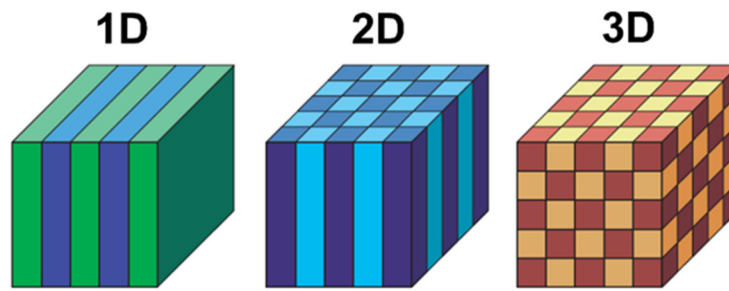


Abbildung 5: Schematische Darstellung von 1D, 2D und 3D photonischen Strukturen. Die verschiedenen Farben repräsentieren unterschiedliche Brechungsindizes, was die periodische Modulation des Brechungsindex in einer, zwei oder drei Raumrichtungen anzeigen soll.<sup>[4]</sup>

Photonische Kristalle sind dabei nicht zwingend kristallin und können sowohl aus Metallen, Halbleitern, amorphen Materialien und Keramiken als auch aus Polymeren bestehen. Ihr Name rührt eher von Analogien der Auswirkungen dieser geordneten Strukturen auf die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen. Analog der periodischen Modulation der Elektronendichte in kristallinen Festkörpern auf der Längenskala von Röntgenstrahlung zeigen photonische Kristalle eine periodische Modulation des Brechungsindex auf der Längenskala der Lichtwellenlänge, weshalb sie die Fähigkeit besitzen, die Ausbreitung von Photonen in gleicher Weise zu steuern wie Halbleiter die Ausbreitung von Elektronen.<sup>[106]</sup> Licht wird durch Streuung und Interferenz an diesen Strukturen analog der Streuung von Röntgenstrahlung an kristallinen Festkörpern beeinflusst, was zum Auftreten von verbotenen Bereichen für Photonen, sogenannten *photonischen Bandlücken* in der photonischen Bandstruktur führt.<sup>[4, 112]</sup> Die optischen Eigenschaften von photonischen Kristallen können deshalb analog der elektronischen Eigenschaften von Halbleitern mit der Hilfe von Bänderdiagrammen veranschaulicht werden. Photonen mit Energien im Bereich der photonischen Bandlücke können im Kristall nicht propagieren, weshalb photonische Kristalle die intrinsische Fähigkeit besitzen, die Ausbreitung von Licht in einem bestimmten Frequenzbereich zu steuern und zu manipulieren.

### 3.2. Wechselwirkung von Licht mit periodischen Strukturen

Um die Ausbildung und die Eigenschaften einer photonischen Bandlücke in photonischen Kristallen zu veranschaulichen, ist es zunächst sinnvoll die Beugung des Lichts durch konstruktive und destruktive Interferenzen nach der Lichtreflexion an einer periodischen Struktur zu betrachten.<sup>[40, 106, 110, 114-116]</sup> Zur Vereinfachung wird zunächst die Reflexion an einem 1D-Bragg-Spiegel erläutert, um zu beschreiben, wie sich die Eigenschaften photonischer Kristalle in Abhängig von Parametern wie der Gitterkonstante und der Brechungsindizes ändern. Bragg-Spiegel sind aus Schichten von mindestens zwei Materialien unterschiedlicher Brechungsindizes ( $n_1 > n_2$ ) aufgebaut. Die Beugung von Licht mit der Wellenlänge  $\lambda$  an einem Bragg-Spiegel kann für den Fall des senkrechten Lichteinfalls durch eine vereinfachte Bragg-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 1),<sup>[40, 117]</sup>

$$m\lambda = 2n_i a \quad \text{Gleichung 1}$$

wobei  $m$  der Beugungsordnung,  $n_i$  dem Brechungsindex der jeweiligen Schicht und  $a$  dem Abstand zweier Schichten mit dem gleichen Brechungsindex entspricht. Um die Lage der Bandlücke zu bestimmen, muss sowohl die Amplitude der einfallenden und reflektierten Lichtwelle als auch die Phasenbeziehung zwischen beiden Wellen berücksichtigt werden.<sup>[106]</sup> Ist der Abstand  $a$  zwischen den beiden Schichten groß genug ist keine Interferenz zwischen einfallender und reflektierter Welle zu beobachten. Liegt der Abstand der beiden Schichten jedoch in der Größenordnung der Lichtwellenlänge werden die beiden propagierenden Wellen konstruktiv oder destruktiv interferieren. Die Art der Interferenz wird



dabei durch den Abstand  $a$  zwischen den Schichten bestimmt, da die Phase nicht nur von der Wegstrecke, sondern auch von der Phasenänderung nach der Reflexion an der Grenzfläche zwischen optisch dichterem und optisch dünnerem Medium abhängt (Abbildung 6).<sup>[4, 116, 118]</sup>

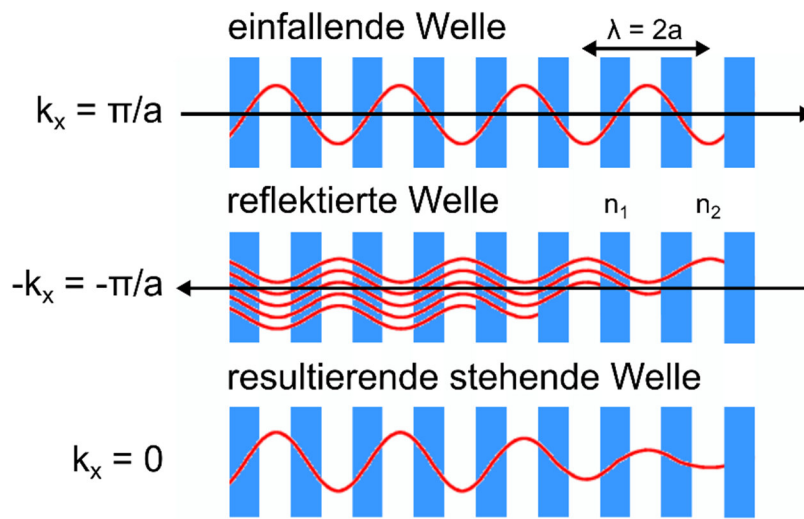


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Reflexion einer Lichtwelle an einem ebenen 1D Bragg-Spiegel aus Schichten zweier verschiedener Materialien mit hohem ( $n_1$ ) und niedrigem ( $n_2$ ) Brechungsindex, die im Abstand  $a$  aufeinanderliegen.<sup>[4, 118]</sup>

Die senkrecht auf den Bragg-Spiegel einfallende Welle mit der Wellenlänge  $\lambda = 2a$ , deren Wellenfront sich in x-Richtung mit dem Wellenvektor  $k_x = \pi/a$  ausbreitet, wird an jeder Grenzfläche teilweise reflektiert, weshalb das Licht nur über ein paar Schichten hinweg in den Bragg-Spiegel einfällt. Nach der Reflexion propagieren die reflektierten Wellen mit dem Wellenvektor  $-k_x = -\pi/a$  in entgegengesetzte Richtung (-x-Richtung) und können mit der einfallenden Welle interferieren. Die einfallende und reflektierte Welle interferieren aber nur dann konstruktiv, wenn diese die Bragg-Bedingung erfüllen (Gleichung 1). Ist dies gegeben, führt die Interferenz zu einer gedämpften, stehenden Welle ( $k_x = 0$ ) im Bereich der Oberfläche des Bragg-Spiegels. Innerhalb des Bragg-Spiegels kann sich Licht dieser Frequenz nicht ausbreiten. Da die Reflexion der einfallenden Welle sowohl beim Übergang ins optisch dichtere als auch beim Übergang ins optisch dünnere Medium erfolgen kann, gibt es zwei Möglichkeiten zur Ausbildung von stehenden Wellen (Abbildung 7): Da die Maxima und Minima der Lichtwellen sowohl in der höher brechenden Schicht ( $n_1$ ) als auch in der niedriger brechenden Schicht ( $n_2$ ) liegen können, entstehen zwei stehende Wellen mit unterschiedlichen Frequenzen ( $\omega_1$  und  $\omega_2$ ).

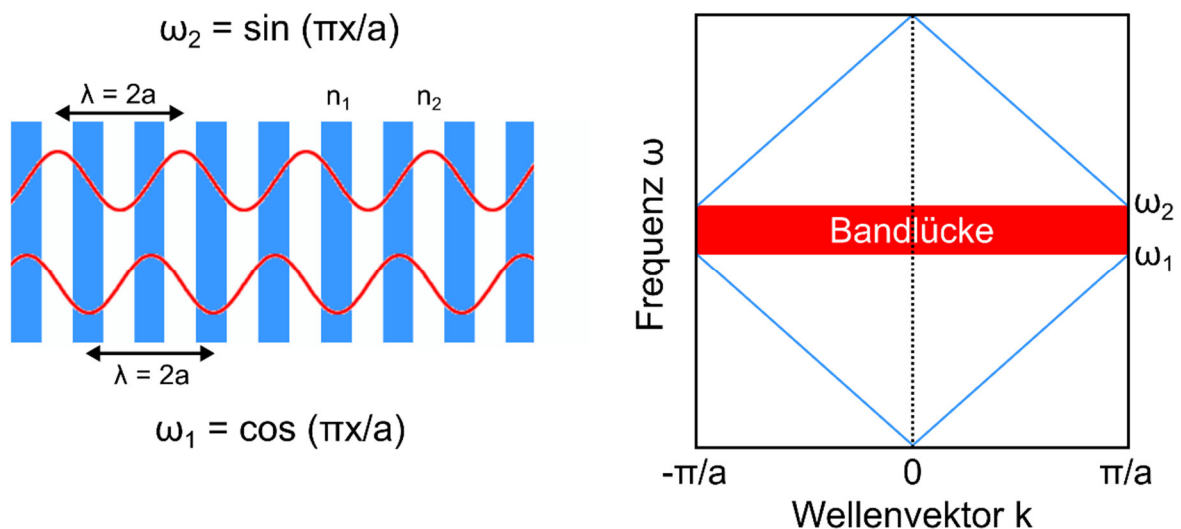


Abbildung 7: Zwei Möglichkeiten für die Entstehung einer stehenden Welle in einem Bragg-Spiegel für  $n_1 > n_2$  (links) und zugehöriges Dispersionsdiagramm mit eingezeichneter photonischer Bandlücke (rechts).<sup>[4, 115, 116, 118]</sup>

Aufgrund der Aufspaltung der Frequenzen der stehenden Wellen in  $\omega_1 = \cos(\pi x/a)$  und  $\omega_2 = \sin(\pi x/a)$  durch die verschiedenen Brechungsindizes ( $n_1$  und  $n_2$ ) und der daraus folgenden verschiedenen Photonenenergien, können sich Photonen mit Energien zwischen diesen beiden Frequenzen nicht im Bragg-Spiegel ausbreiten: Es öffnet sich eine photonische Bandlücke.<sup>[4, 106, 115]</sup> Veranschaulicht wird dies häufig in sogenannten *Dispersionsdiagrammen* im reziproken  $k$ -Raum, indem die Frequenz  $\omega$  in Abhängigkeit des Wellenvektors  $k$ , mit  $k = 2\pi/\lambda$  dargestellt wird. Wegen der zyklischen Randbedingung  $k = n2\pi/a$  genügt die Darstellung innerhalb der primitiven Zelle des reziproken Raums, der sogenannten *ersten Brillouin-Zone* (von  $k = -\pi/a$  bis  $k = \pi/a$ ), da zwei Zustände mit Wellenvektoren  $k$ , die sich um  $2\pi/a$  unterscheiden, exakt den gleichen Zustand darstellen. Nach der ersten Brillouin-Zone wiederholt sich die gesamte Struktur periodisch. Das Dispersionsdiagramm für einen 1D-Bragg-Spiegel in Abbildung 7 veranschaulicht die Möglichkeiten der Propagation von Photonen mit der Frequenz  $\omega$  in einem ebenen 1D photonischen Kristall in Abhängigkeit des Wellenvektors  $k$  des Lichts.<sup>[4, 115]</sup> Photonen verschiedener Frequenzen  $\omega$  können sich mit einer Geschwindigkeit von  $c = \omega/k$  (der Steigung der Geraden) im Kristall ausbreiten, außer am Rand des Diagramms ( $k = \pm \pi/a$ ), an dem die Propagation von Photonen mit Energien zwischen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  vollständig unterbunden wird.<sup>[118]</sup>

Die Periodizität und somit die räumliche Lokalisation von Photonen ist in 1D-Bragg-Spiegeln jedoch nur in der Ausbreitungsrichtung des Lichts vorhanden, die anderen beiden Dimensionen werden bei dieser Betrachtung als konstant behandelt.<sup>[4]</sup> 1D- und 2D-Systeme besitzen deshalb nur partielle Bandlücken, sogenannte *Pseudobandlücken* (englisch: „stop band“ oder „pseudo gap“), da die Ausbreitung des Lichts nur entlang bestimmter Achsen unterbunden wird. Vollständigen photonischen Bandlücken (englisch: „full photonic bandgap“), für die die Lichtausbreitung in beliebige Richtungen verboten ist, können hingegen nur mit 3D-System mit hoher Symmetrie realisiert werden. Opale besitzen eine solche hochsymmetrische 3D periodische Struktur und bestehen aus einheitlichen Kugeln, die in einer kubisch-dichtesten (englisch: „face-centred cubic“, fcc) Kugelpackung vorliegen. Das fcc-Gitter zählt zu den wichtigsten Gittern für 3D photonische Kristalle. Nachfolgend wird deshalb zunächst das fcc-Gitter detailliert beschrieben werden. In Abbildung 8 ist sowohl die Elementarzelle des fcc-Gitters als auch vier aneinander gereihete Elementarzellen dargestellt, die auf die Ecke des Würfels gedreht wurden, um die Lage der ausgezeichneten Netzebenen in der Opalstruktur zu veranschaulichen.

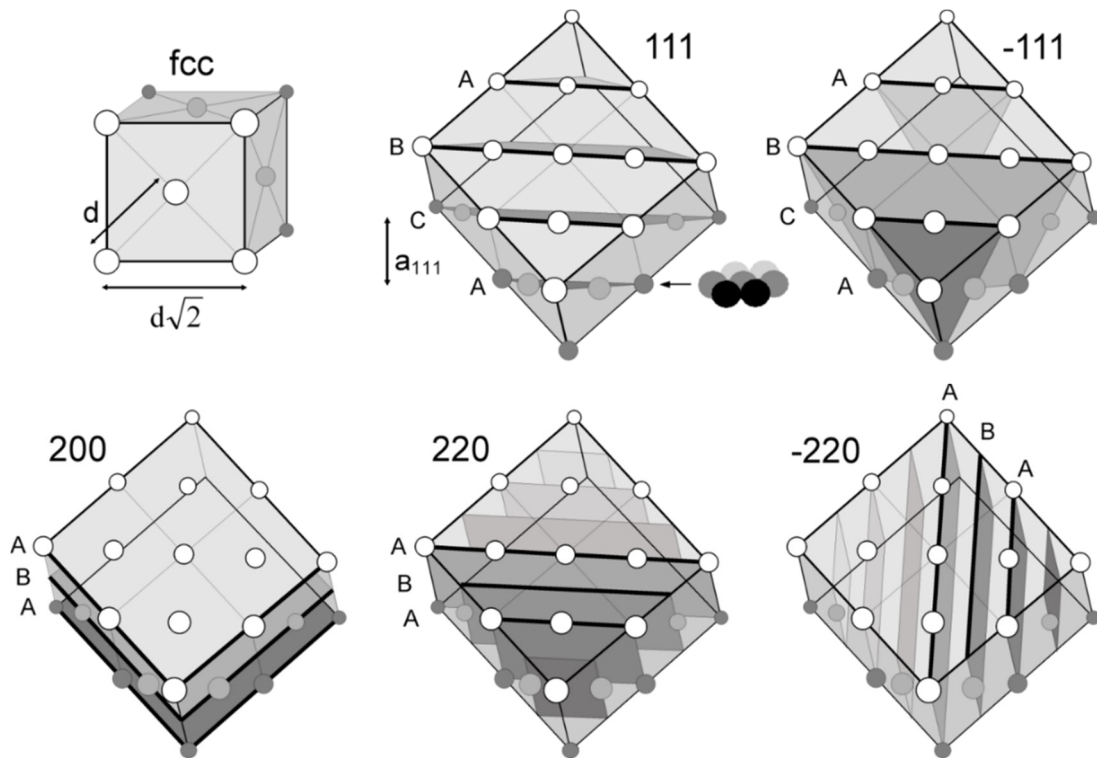


Abbildung 8: Elementarzelle des fcc-Gitters und vier Elementarzellen mit ausgezeichneten Netzebenen und ihrer Orientierung in der Opalstruktur.

Das fcc-Gitter besitzt eine dreizählige Symmetrie und besteht aus insgesamt vier Kugeln, mit jeweils  $1/8$  Kugel auf den 8 Ecken und  $1/2$  Kugel auf den 6 Flächenmitten der würfelförmigen Elementarzelle. Die ausgezeichneten Netzebenen im fcc-Gitter sind die (111)- beziehungsweise (-111)-Ebenen senkrecht zu den Raumdiagonalen, die (200)-Ebenen senkrecht zu den Würfelflächen und die (220)- beziehungsweise (-220)-Ebenen entlang der Flächendiagonalen.<sup>[118, 119]</sup> Die hexagonalen (111)-Schichten liegen in Opalen meist senkrecht zur Filmoberfläche in ABC-gestaffelter Anordnung im Abstand  $a_{111}$  (der Periode) aufeinander. Die weiteren (hkl)-Ebenen sind unterschiedlich zur Filmoberfläche orientiert. Ein typisches Beispiel einer fcc-Struktur von dichtest-gepackten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln ist in Abbildung 9 (links) dargestellt, das die verschiedenen Facetten der (hkl)-Netzebenen entlang ausgezeichneter Richtungen in der 3D-Kristallstruktur zeigt.<sup>[105]</sup>

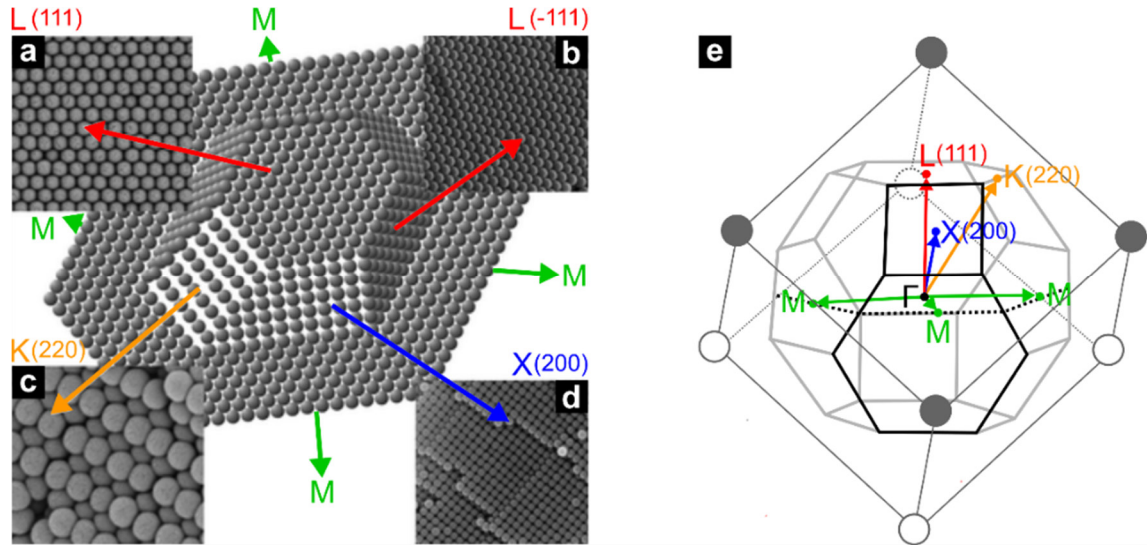
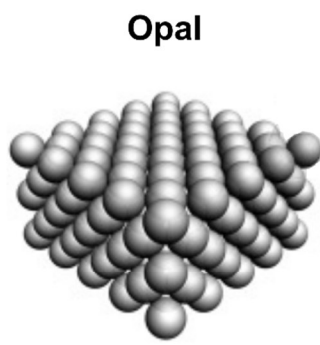
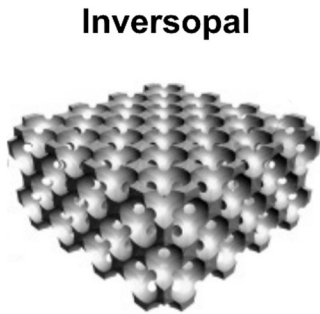
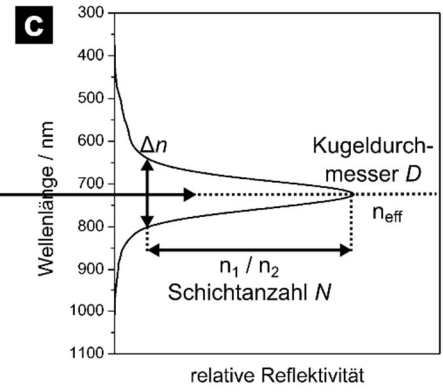
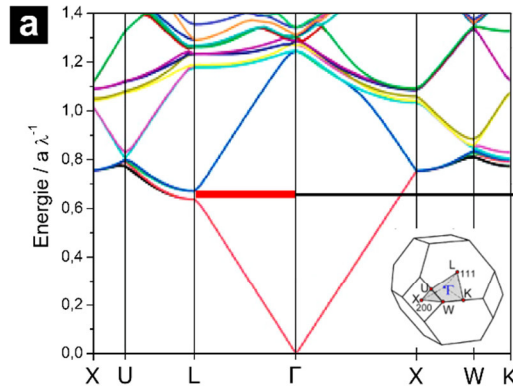


Abbildung 9: (Links) Facetten des fcc-Gitters eines Modellkristalls und elektronenmikroskopische Aufnahmen von vier Facetten ausgezeichneter Netzebenen:<sup>[105]</sup> (a) äußere (111)-Ebene, (b) innere (-111)-Ebene, (c) innere (220)-Ebene, (d) innere (200)-Ebene und eingezeichnete reziproke Gittervektoren  $G_{hkl}$ , die senkrecht auf den ausgezeichneten Netzebenen stehen; (e) zugehörige Brillouin-Zone im reziproken Raum mit eingezeichneten reziproke Gittervektoren  $G_{hkl}$ .<sup>[118]</sup>

Analog zum 1D-Bragg-Spiegel beruhen die photonischen Eigenschaften der Opalstruktur auf der resonanten Bragg-Streuung an diesen ausgezeichneten Netzebenen, die jetzt jedoch wegen der 3D-Struktur mit hoher Symmetrie die Ausbreitung von Photonen in verschiedenen Raumrichtungen beeinflussen können.<sup>[4]</sup> Um die Propagation von Photonen in verschiedenen Richtungen des fcc-Gitters vollständig zu charakterisieren, wird diese wiederum im reziproken  $k$ -Raum betrachtet, was die Beschreibung der Wellenausbreitung stark vereinfacht. Die Betrachtung im reziproken Raum steht dabei in direktem Zusammenhang damit, wie ein Photon die dreidimensionale Struktur wahrnimmt und es können Bereiche und Grenzen in der 3D-Struktur bestimmt werden, die die Ausbreitung von Photonen beeinflussen.<sup>[109]</sup> Die erste Brillouin-Zone des fcc-Gitters im reziproken Raum ist ebenfalls ein 3D-Polyeder, der von den reziproken Gittervektoren senkrecht zu den Netzebenen aufgespannt wird. In Abbildung 9 (rechts) ist deshalb die entsprechende reziproke Brillouin-Zone innerhalb des fcc-Gitters dargestellt, in der die (hkl)-Netzebenen durch ihre senkrecht zur jeweiligen Netzebene stehenden Gittervektoren  $G_{111}$ ,  $G_{200}$  und  $G_{220}$  (vom Mittelpunkt  $\Gamma$  der Brillouin-Zone zu den Punkten L, X und K) mit  $G_{hkl} = 2\pi/a_{hkl}$  eingezeichnet sind.<sup>[118]</sup> Durch die Festlegung von kritischen Punkten des reziproken Gitters ist es möglich, die erlaubten Frequenzen von Photonen in jeder Richtung des Kristalls zu berechnen. Im Falle der 3D photonischen Kristalle wird also die Wechselwirkung von Photonen mit allen Netzebenen in allen Raumrichtungen der Brillouin-Zone wiedergegeben, um anschließend die Bandstruktur des Kristalls in einem Dispersionsdiagramm darstellen zu können. Abbildung 10a zeigt ein typisches Dispersionsdiagramm für eine fcc-Struktur von  $\text{SiO}_2$ -Kugeln ( $n_{\text{SiO}_2} = 1.45$ ) mit einer maximalen Packungsdichte von 74 %, die Zwischenräume sind mit Luft ( $n_{\text{Luft}} = 1$ ) gefüllt.<sup>[105]</sup> Die y-Achse entspricht der Frequenz in reduzierten dimensionslosen Einheiten von  $a/\lambda$ , wobei  $a$  der Gitterparameter und  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichts im Vakuum ist.



**Opal**



**Inversopal**

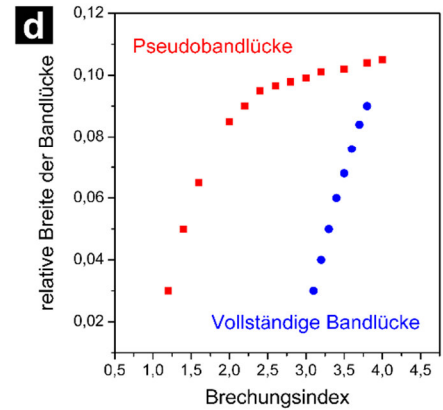
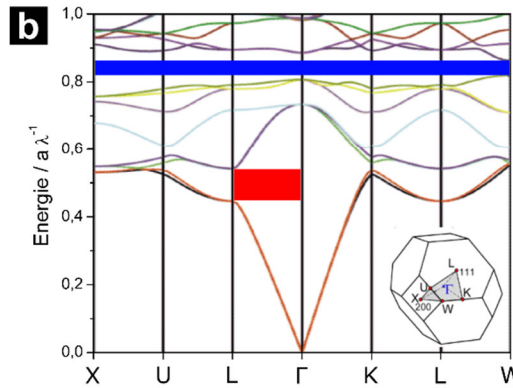


Abbildung 10:<sup>[120]</sup> (a) Photonische Bandstrukturberechnung für einen Opal aus SiO<sub>2</sub>-Kugeln (Pseudobandlücke ist rot markiert);<sup>[105]</sup> (b) Photonische Bandstrukturberechnung für einen Inversopal aus Silizium (Pseudobandlücke ist rot markiert, vollständige photonische Bandlücke ist blau markiert);<sup>[121]</sup> (c) Reflexionsmessung an einem Opal aus SiO<sub>2</sub>-Kugeln entlang der (111)-Richtung; (d) Breite der Pseudobandlücke und der vollständigen photonischen Bandlücke von Inversopalen in Abhängigkeit des Brechungsindex des hochbrechenden Materials (niedrigbrechendes Material ist Luft, mit  $n_{\text{Luft}} = 1$ ).<sup>[110, 122]</sup>

Die verschiedenen Säulen, aus denen sich das Diagramm in Abbildung 10a zusammensetzt, entsprechen Pfaden zwischen verschiedenen hochsymmetrischen Punkten der Brillouin-Zone und stellen somit Ausbreitungsrichtungen der Photonen in dem 3D-Kristall dar.<sup>[105]</sup> Eingezeichnet sind die Grundmode und die ersten 14 Obertöne sowohl vom Mittelpunkt der Brillouin-Zone  $\Gamma$  in Richtung der Punkte L (111) und X (200) als auch alle Winkel von L (111) zu den Punkten U und X (200) und von X (200) zu den Punkten W und K (220), sodass alle Frequenzen in allen Raumrichtungen der Brillouin-Zone vom Dispersionsdiagramm abgebildet werden.<sup>[118]</sup> In dem Diagramm erscheint ein schmaler Bereich verbotener Frequenzen entlang der Richtung  $\Gamma$ -L (rot markiert), also senkrecht zu den (111)-Ebenen des fcc-Kristalls, der einer Pseudobandlücke entlang dieser Ausbreitungsrichtung entspricht. Eine fcc-Struktur von Kugeln mit höherem Brechungsindex zeigen zwar eine verbreiterte Pseudobandbreite, jedoch bewiesen theoretische Studien, dass das fcc-Gitter der Opale, unabhängig vom Brechungsindex, keine vollständige photonische Bandlücke aufweisen kann.<sup>[123]</sup>

Ein Weg, um ausgehend von der fcc-Struktur, Kristalle mit vollständigen photonischen Bandlücken zu realisieren, ist die Invertierung von künstlichen Opalen.<sup>[124, 125]</sup> Bei der Methode der Invertierung wird die räumliche Anordnung der hoch- und niedrigbrechenden Materialien im Opal vertauscht. Der Opal dient als Templat seiner inversen Struktur: Die Hohlräume im Opal werden gefüllt (Infiltration), das Füllmaterial wird zu einer kontinuierlichen, stabilen Matrix gehärtet und die Kugeln des ursprünglichen Opals werden anschließend herausgelöst oder ausgebrannt. Die entstehenden inversen Opale bestehen aus Luftkugeln an Stelle der Kolloidkugeln, die von einer festen Matrix umgeben sind. Auf der Basis theoretischer Studien wird bei einer inversen fcc-Strukturen aus Luftkugeln in einem hochbrechenden Medium eine vollständige photonische Bandlücke ab einem bestimmten kritischen Brechungsindexkontrast ( $\Delta n \sim 2.5$ ) erwartet.<sup>[107, 118, 123]</sup> Abbildung 10b zeigt ein berechnetes Dispersionsdiagramm für eine inverse fcc-Struktur von Luftkugeln ( $n_{\text{Luft}} = 1$ ) mit einer maximalen Packungsdichte von 74 %, deren Zwischenräume mit Silizium ( $n_{\text{Silizium}} = 3.45$ ) gefüllt sind.<sup>[121]</sup> Das berechnete Dispersionsdiagramm zeigt

eine Bandlücke (blau markiert) oberhalb des achten und unterhalb des neunten Bandes: Die Ausbreitung von Licht mit dieser Frequenz wird in alle Raumrichtungen unterbunden und es liegt eine vollständige photonische Bandlücke vor. Darüber hinaus zeigen Inversopale eine stark verbreiterte Pseudobandlücke in der (111)-Richtung (Richtung  $\Gamma$ -L, rot markiert).

Diese Pseudobandlücke wird in unserem intuitiven Bild als Bragg-Resonanz an der oberflächenparallelen (111)-Ebene interpretiert, die sich mit kleineren Winkeln (entsprechend der Strecke L-U) zu größeren Frequenzen beziehungsweise zu kleineren Wellenlängen verschiebt, und die somit für die winkelabhängigen Reflexionsfarben der Opalstruktur verantwortlich ist.<sup>[106, 110]</sup> Der Zusammenhang zwischen der photonischen Bandstruktur und den optischen Eigenschaften von künstlichen Opalen soll deshalb im Folgenden genauer erläutert werden. In Abbildung 10c ist ein typisches optisches Reflexionsspektrum eines Opals aus  $\text{SiO}_2$ -Kugeln in Luft gezeigt, worin das Maximum des Reflexionspeaks der Position der Bandlücke entspricht. Im vereinfachten Bild kann die Lage der Bandlücke und somit der Bragg-Peak, analog der 1D-Bragg-Spiegel, als Beugungsmaximum betrachtet werden, das durch konstruktive und destruktive Interferenz nach der Lichtreflexion und Beugung an der (111)-Ebene verursacht wird. Die Wellenlänge des Bragg-Peaks  $\lambda_{111}$  der oberflächenparallelen (111)-Ebene (Pseudobandlücke) kann durch das allgemeine Bragg-Gesetz (Gleichung 2) beschrieben werden.

$$\lambda_{111} = 2n_{\text{eff}} a_{111} \sin \delta \quad \text{Gleichung 2}$$

Die Wellenlänge  $\lambda_{111}$  des von der (111)-Ebene gebeugten Lichts hängt nach Gleichung 2 vom Winkel  $\delta$  unter dem sich das Licht im Inneren des Kristalls ausbreitet und dem effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  des Materials sowie der Periode  $a_{111}$  ab. Die Periode der (111)-Ebene  $a_{111}$  kann nach Gleichung 3 aus dem Durchmesser  $d$  der dichtest-gepackten Kugeln berechnet werden.

$$a_{111} = d \sqrt{\frac{2}{3}} \quad \text{Gleichung 3}$$

Der effektive Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  lässt sich aus dem Volumenmittel über die Volumenanteile  $\phi_i$  und den Brechungsindizes  $n_i$  der einzelnen Phasen berechnen (Gleichung 4).<sup>[118, 119, 126, 127]</sup>

$$n_{\text{eff}} = \sum_i \phi_i n_i \quad \text{Gleichung 4}$$

Durch Einsetzen des effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  (Gleichung 4) und des Ausdrucks für die Periode  $a_{111}$  (Gleichung 3) in die Bragg-Gleichung (Gleichung 2) ergibt sich eine modifizierte Bragg-Gleichung für die Wellenlänge des von der (111)-Ebene reflektierten Lichts  $\lambda_{111}$  in Abhängigkeit des mittleren Partikeldurchmessers  $d$ , des effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  und des Winkels  $\delta$  unter dem sich das Licht im Material ausbreitet (Gleichung 5).

$$\lambda_{111} = 2d \sqrt{\frac{2}{3}} n_{\text{eff}} \sin \delta \quad \text{Gleichung 5}$$

Die reflektierte Farbe und somit die Lage der Pseudobandlücke eines Opals bei senkrechtem Lichteinfall ( $\delta = 90^\circ$ ) und Blickwinkel wird also von der Größe  $d$  der Kugeln und dem effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  bestimmt. Besitzen die Kugeln beispielsweise einen Brechungsindex von  $n \sim 1.4$  bei einem Durchmesser im Bereich von  $d \sim 200\text{-}400$  nm reflektiert der Opal sichtbares Licht ( $\lambda_{111} \sim 400\text{-}800$  nm).<sup>[106]</sup>



Darüber hinaus kann die Amplitude, also die Intensität der Reflexion, für den Fall des senkrechten Lichteinfalls und unter der Annahme, dass die (111)-Ebenen aus einheitlichen Schichten eines Materials mit dem Brechungsindex  $n_1$  bestehen, die durch ein zweites Material mit dem Brechungsindex  $n_2$  voneinander abgegrenzt sind, mit Hilfe der Fresnel-Gleichung (Gleichung 6) berechnet werden,

$$R = \left[ \frac{(n_0 - n_s (\frac{n_1}{n_2})^{2N})^2}{(n_0 + n_s (\frac{n_1}{n_2})^{2N})^2} \right], \quad \text{Gleichung 6}$$

wobei  $n_0$  dem Brechungsindex des Materials außerhalb des Opals und  $n_s$  dem Brechungsindex des Materials, auf dem der Opal gelagert wird, entspricht.<sup>[40, 106, 128, 129]</sup> Die relative Reflektivität  $R$  wird nach Gleichung 7 also vom Verhältnis der Brechungsindizes ( $n_1/n_2$ ) und der Anzahl  $N$  der geordneten Schichten der (111)-Ebene bestimmt. Die Eigenschaften einer photonischen Bandlücke hängen also nicht nur von den Brechungsindizes des hochbrechenden und des niedrigbrechenden Materials, sondern auch von den Brechungsindizes der umgebenden Materialien ab. Die Breite der Pseudobandlücke  $\Delta\lambda$  beziehungsweise des Bragg-Peaks wird durch den Brechungsindexkontrast  $\Delta n$ , mit  $\Delta n = n_2 - n_1$ , bestimmt und lässt sich aus der zentralen Wellenlänge des Bragg-Peaks  $\lambda_0$  nach Gleichung 7 berechnen.<sup>[40, 129]</sup>

$$\Delta\lambda = \frac{4\lambda_0}{\pi} \arcsin\left(\frac{\Delta n}{n_2 + n_1}\right) \quad \text{Gleichung 7}$$

Nach Gleichung 7 vergrößert sich die Bandlücke mit dem Brechungsindexkontrast  $\Delta n$  der Materialien. Um eine möglichst große Bandlücke zu realisieren, ist also ein großer Brechungsindexkontrast zwischen den verwendeten Materialien erforderlich. Die Abhängigkeit der Breite der Pseudobandlücke beziehungsweise der vollständigen Bandlücke vom Brechungsindex ist am Beispiel der Inversopalstruktur in Abbildung 10d gezeigt.<sup>[110, 122]</sup> Mit zunehmendem Brechungsindex des hochbrechenden Materials verbreitert sich die Pseudobandlücke der Inversopalstruktur in (111)-Richtung. Ist der Brechungsindexkontrast in Inversopalen darüber hinaus groß genug, so können sich Pseudobandlücken in allen Richtungen ausbilden und zu einer vollständigen photonischen Bandlücke überlagern. Das Phänomen einer vollständigen photonischen Bandlücke in Inversopalen konnte auch schon an einem Beispiel gezeigt werden.<sup>[121]</sup> Bei der Opalstruktur überschneiden sich hingegen die einzelnen Bänder auch noch bei sehr hohen Brechungsindexkontrasten, sodass sie keine vollständige photonische Bandlücke besitzen, weshalb sie für viele photonische Anwendungen nicht eingesetzt werden können.

Zusammengefasst sind die Position, die Amplitude und die Breite der photonischen Bandlücke die wichtigsten Merkmale, die die optischen Eigenschaften von photonischen Kristallen bestimmen (vgl. Abbildung 10c).<sup>[106]</sup> Die Position der photonischen Bandlücke und somit die Lage des Bragg-Peaks in opalartigen Strukturen werden sowohl von der Größe  $d$  der Kugeln und damit verbunden von der Periode  $a_{111}$  als auch vom effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  der Materialien bestimmt (vgl. Gleichung 2 und Gleichung 5). Die Intensität der Lichtreflexion, also die Reflektivität  $R$  der Struktur, hängt hingegen von der Anzahl  $N$  an geordneten Schichten und dem Verhältnis der Brechungsindizes  $n_1/n_2$  ab (vgl. Gleichung 6), während die Breite der Bandlücke  $\Delta\lambda$  durch den Brechungsindexkontrast  $\Delta n$  definiert wird (vgl. Gleichung 7). Obwohl die in dieser Arbeit untersuchten Opale und Inversopale wegen der niedrigen Brechungsindizes von Polymeren beziehungsweise  $\text{SiO}_2$  keine vollständigen photonischen Bandlücken aufweisen und deshalb nicht für photonische Anwendungen eingesetzt werden können, die eine vollständige photonische Bandlücke voraussetzen, ist das Auftreten der partiellen Pseudobandlücke in Richtung der (111)-Ebene dennoch für viele Anwendungen außerordentlich nützlich: Opalstrukturen zeigen aufgrund der Lichtreflexion an der (111)-Ebene einzigartige optische Eigenschaften, die durch eine Variation der hier aufgeführten Parameter beeinflusst werden können, um eine reversible Farbänderung zu erzeugen. Die Frage, welche Effekte die Bandlücke opalartiger photonischer Kristalle verändern können, soll deshalb im nachfolgenden Abschnitt genauer erläutert werden.

### 3.3. Generelle Strategien zu schaltbaren photonischen Strukturen

Das Konzept schaltbarer, oder auch *responsiver photonischer Kristalle*, beruht auf der reversiblen Änderung der Eigenschaften der photonischen Bandlücke durch äußere Stimuli.<sup>[40, 41, 130]</sup> Durch den Aufbau oder eine nachträgliche Funktionalisierung von Opalen oder Inversopaln mit Stimuli-responsiven Materialien können diese so gestaltet werden, dass sie auf verschiedene äußere Reize durch eine Farbänderung reagieren. Generall kann in responsiven photonischen Kristallen entweder die Position, die Intensität, die Breite der Reflexionswellenlänge oder eine Kombination aus diesen Eigenschaften durch eine Variation der Gitterkonstante  $a_{111}$ , der Ordnung beziehungsweise der Anzahl  $N$  an geordneten Schichten, des effektive Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$ , des Brechungsindexkontrasts  $\Delta n$  oder des Verhältnisses der Brechungsindizes  $n_1/n_2$ , geschaltet werden. Dabei können verschiedene Mechanismen eine reversible Farbänderung in den Opal- und Inversopal-Strukturtypen hervorrufen. Üblicherweise ist das Stimuli-responsive Material, das auf äußere Reize ansprechen kann, ein funktionelles Polymer. Zwar haben anorganische Materialien den Vorteil eines höheren Brechungsindex im Vergleich zu Polymeren, jedoch sind anorganische Materialien in den meisten Fällen nicht sehr robust. Darüber hinaus zeigen anorganische photonische Kristalle typischerweise nur sehr begrenzten Änderungen der Reflexionswellenlänge aufgrund der geringen Veränderungen des Brechungsindex der meist durch Phasenübergänge der anorganischen Materialien hervorgerufen wird. Im Vergleich dazu können die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Polymeren maßgeschneidert werden, indem spezielle Monomere gezielt ausgewählt oder die Syntheseverfahren an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Die Stimuli-responsiven Polymere können dabei entweder als eigentliche Baueinheiten oder auch als Matrixmaterial in die photonischen Strukturen eingebaut werden. Die überwiegende Mehrheit der literaturbekannten Opal- und Inversopalstrukturen wurde aus Kolloidpartikeln aufgebaut, die in eine Polymermatrix eingebettet wurden, die die mechanische Stabilität der Struktur gewährleistet. Es sind jedoch auch stimuli-responsive 1D-Bragg-Spiegel bekannt, deren Schichtstruktur aus einem oder mehreren responsiven Polymeren aufgebaut wurde. Eine Übersicht über die wichtigsten Mechanismen, die eine reversible Farbänderung in Opal- und Inversopalstrukturen hervorrufen, wird im Folgenden vorgestellt. Die verschiedenen Mechanismen sollen in Abbildung 11 veranschaulicht werden. Für weitere Details soll jedoch an dieser Stelle auf einschlägige Übersichtsartikel verwiesen werden.<sup>[29, 40-42, 44, 45, 130]</sup>

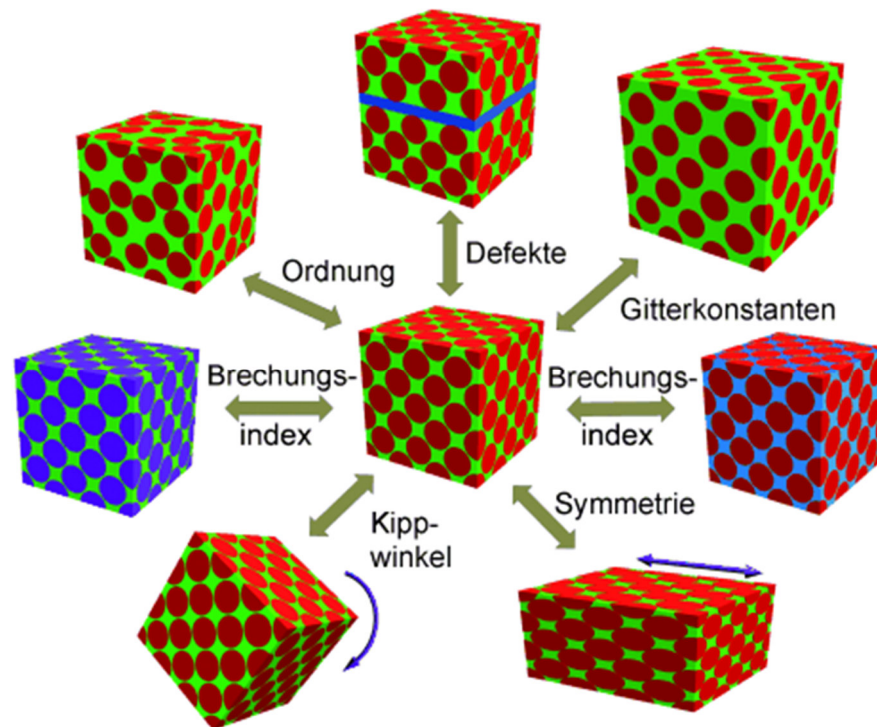


Abbildung 11: Parameter, die die optischen Eigenschaften von Opalen und Inversopaln bestimmen und in einer responsiven photonischen Opal- und Inversopalstruktur variiert werden können.<sup>[40]</sup>

---

Die Pseudobandlücke und damit die optischen Eigenschaften von Opalen und Inversopalen können insbesondere durch die Änderung der 3D-Struktur oder der Brechungsindizes der dichtest-gepackten Kugeln oder des Matrixmaterials durch verschiedene chemische oder physikalische Stimuli wie dem Quellen mit Lösungsmitteln, Gasen oder anderen chemischen oder biologischen Substanzen, durch Änderungen des pH-Wertes, der Ionenstärke oder Temperatur, durch mechanische Belastung oder Lichteinwirkung sowie durch das Anlegen von elektrischen oder magnetischen Feldern beeinflusst werden. Diese äußeren Reize verursachen sowohl Änderungen der Gitterkonstante, des Brechungsindex(-kontrastes), der Symmetrie und der Orientierung des Kristallgitters als auch Störungen der kristallinen Ordnung und bewirken somit drastische Veränderungen der optischen Eigenschaften (Abbildung 11).<sup>[40, 41]</sup>

Die optischen Eigenschaften photonischer Kristalle können insbesondere durch die Variation der Gitterkonstante sehr einfach geschaltet werden.<sup>[40]</sup> Dabei können Opale oder Inversopale entweder direkt aus einem stimuli-responsiven und quellbaren Hydrogel oder einem deformierbaren Elastomer aufgebaut oder in solche Polymere eingebettet werden. Unter dem Einfluss verschiedene Stimuli wie mechanische Deformation, Lösungsmittel, Temperatur, oder Licht können Volumenphasenübergänge innerhalb der Baueinheiten oder der Matrix induziert werden, wodurch sich die Struktur reversibel aufweitet oder zusammenzieht und die Reflexionsfarbe reversibel geschaltet wird.

Ein anderer wichtiger Mechanismus für das Schalten der optischen Eigenschaften photonischer Kristalle ist die Variation des Brechungsindex der dichtest-gepackten Kugeln oder des Matrixmaterials.<sup>[40]</sup> Der Brechungsindex kann dabei entweder wegen seiner Temperaturabhängigkeit selbst durch eine einfache Temperaturänderung, oder durch ein temperatur- und ladungsinduziertes Quellen mit Wasser sowie durch die Aufnahme von Lösungsmitteln, Chemikalien, biologischen Substanzen oder Gasmolekülen verändert werden. Hierdurch kann sowohl die Lage als auch die Intensität des Bragg-Peaks durch die Änderung des effektiven Brechungsindex und des Brechungsindexkontrasts reversibel geschaltet werden. Außerdem erlaubt eine gezielte Abstimmung der Brechungsindizes von Kugeln und Matrixmaterial die Bragg-Reflexion reversibel ein- und auszuschalten.

Auch Veränderungen der periodischen Struktur können für das Schalten der optischen Eigenschaften photonischer Kristalle genutzt werden, wenn sich die Gitterkonstante und somit die Symmetrie der Struktur anisotrop verändert.<sup>[40]</sup> Anisotrope Änderungen der 3D-Struktur werden im einfachsten Fall dadurch verursacht, indem die relative Orientierung eines Opals oder Inversopals durch die Änderung des Kippwinkels gegen eine Lichtquell variiert wird. Darüber hinaus führt beispielsweise die mechanische Deformation elastomerer photonischer Kristalle oder auch die Einwirkung inhomogener magnetischer Felder auf photonische Kristalle aus magnetischen Materialien zu einer anisotropen Veränderung der Gitterkonstante.

Eine weitere Strategie, die es ermöglicht die optischen Eigenschaften von (Invers-)Opalstrukturen zu schalten, ist der gezielte Einbau von Defektstrukturen, die auf äußere Reize ansprechen.<sup>[40]</sup> Solche responsiven photonischen Kristalle können realisiert werden, indem beispielsweise eine Defektschicht aus Stimuli-responsiven Polymeren in die 3D-Struktur eingebaut wird. Durch das anschließende Schalten der Defektschicht durch einen äußeren Stimulus kann sowohl die Lage als auch die Intensität des Bragg-Peaks verändert werden.

Die wohl größten Veränderungen der optischen Eigenschaften bewirken jedoch reversible Übergänge von geordneten in ungeordnete Zustände, wobei die kristalline Ordnung durch externe Stimuli wie beispielsweise Lichtbestrahlung oder elektrische oder magnetische Felder vollständig aufgebrochen wird.<sup>[40]</sup> Diese reversiblen Phasenübergänge von photonischen Kristallen zu *photonischen Gläsern* oder *kolloidalen Schmelzen* ermöglichen somit die Bragg-Reflexion reversibel ein- und auszuschalten.

In den letzten zehn Jahren hat sich das Forschungsinteresse nicht nur auf theoretische Studien zur Wechselwirkungen schaltbarer photonischer Kristalle mit Licht, zum Mechanismen der Farbänderung und zu den experimentellen Methoden der Herstellung solcher Stimuli-responsiven photonischen Kristalle konzentriert, sondern auch auf Verfahren diese Eigenschaften in neuartigen intelligenten Materialien für den alltäglichen Gebrauch zu nutzen. Aufgrund der reversiblen Farbänderung können schaltbare photonische Kristalle sowohl als kostengünstiges aktives Material in verschiedenen optischen Bauteilen als auch als funktionelle Materialien eingesetzt werden, um die Farbe von Objekten zu ändern. Im nachfolgenden Abschnitt werden deshalb einige potentielle Anwendungen Stimuli-responsiver kolloidalen photonischer Kristalle vorgestellt.



### 3.4. Anwendungen schaltbarer photonischer Kristalle

Für viele technologische Bereiche sind schaltbare photonische Kristalle insbesondere wegen der kostengünstigen Herstellung und der Möglichkeit der reversiblen Schaltung von besonderem Interesse. Sowohl die akademische als auch die industrielle Forschung hat sich deshalb auf Anwendungen in verschiedenen Bereichen wie optische Sensoren, Farbdisplays, wiederbeschreibbare Papiere und Sicherheitsmerkmale sowie intelligenten optischen Schaltern und Beschichtungen, für durchstimmbare Lasersysteme und optische Datenspeicher konzentriert.<sup>[29, 40-42, 44, 45, 131]</sup>

Da der Einfluss der äußeren Reize direkt anhand der Farbänderung schon mit bloßem Auge beobachtet werden kann, wurden Anwendungen solcher Materialien als Sensoren vorgeschlagen.<sup>[44, 132, 133]</sup> Polymerbasierte thermosensitive Opale waren dabei wohl die Vorreiter für synthetische schaltbare photonische Kristalle, die eine Temperaturänderung in ihrer Umgebung direkt anhand einer Farbänderung anzeigen.<sup>[134-143]</sup> Dieses Grundprinzip wurde über die Jahre weiterentwickelt, sodass eine große Vielfalt an Sensoren hergestellt werden konnten, die beispielsweise Lichteinstrahlung,<sup>[144-150]</sup> mechanische Verformung wie Druck oder Dehnung,<sup>[151-160]</sup> pH-Schwankungen,<sup>[44, 161-167]</sup> Gase,<sup>[168, 169]</sup> Feuchtigkeit,<sup>[170, 171]</sup> organische Lösungsmittel oder ionische Spezies detektieren können.<sup>[165, 172-181]</sup> Darüber hinaus gibt es intensive Bemühungen, kolloidale Kristalle aus chemisch reaktiven Polymeren zu entwickeln, die neue Möglichkeiten in der Spurenanalyse von chemisch oder biologisch aktiven Substanzen eröffnen. Der Vorteil von chemisch reaktiven Polymeren ist, dass sie eine einfache nachträgliche chemische Modifizierung der kolloidal-kristallinen Struktur ermöglichen. Dies kann sowohl für eine nachträgliche Stabilisierung der Struktur durch Vernetzungsreaktionen als auch für die Detektion von Chemikalien, einschließlich Ionen, Lösungsmittel- und Gasmolekülen sowie Biomolekülen durch eine Wechselwirkung mit der reaktiven Oberfläche genutzt werden, die einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des kolloidalen Kristalls mit wahrnehmbaren Farbwechseln ausüben können. Solche reaktiven Systeme haben sich deshalb bereits für verschiedene Anwendungen wie beispielsweise für die Bioanalytik sowie für die Detektion von Glukose, Pflanzenschutzmitteln, Sprengstoffen und Toxinen bewährt.<sup>[178, 182-192]</sup>

Ein zukunftssträchtiger Anwendungsbereich ist der Einsatz schaltbarer photonischer Kristalle als aktive optische Bauelemente für flexible Displays oder für das photonische Drucken und Färben von wiederbeschreibbaren elektronischen Papieren.<sup>[40]</sup> Im Vergleich zu herkömmlichen Displays können mit einem einzelnen schaltbaren photonischen Kristall alle Farben des sichtbaren Lichtspektrums realisiert werden. Im Gegensatz zu Sensoren, für die es ausreicht eine Änderungen in ihrer Umgebung in optische Signale umzuwandeln, ist es für Displayanwendungen wichtig, dass das optische Signal durch den externen Stimulus gezielt variiert werden kann.<sup>[40]</sup> Da für Displayanwendungen ein schnelles Ansprechverhalten notwendig ist, wurde in der Literatur insbesondere die Schaltung der optischen Eigenschaften durch elektrische oder magnetische Felder sowie durch mechanische Deformation vorgeschlagen.<sup>[156, 193-198]</sup> Ähnlich wie bei der Displaytechnologie wird beim photonischen Drucken durch die Modulation eines externen Stimulus ein räumlich aufgelöstes optisches Signal erzeugt, wodurch gezielt einstellbare photonische Muster mit hoher Auflösung gedruckt werden können.<sup>[40]</sup> Im Gegensatz zu den Displayanwendungen ist das photonische Drucken nicht auf ein schnelles Ansprechverhalten der photonischen Struktur angewiesen, dafür muss die eingeschriebene Information aber über einen langen Zeitraum erhalten bleiben. Da die Information anhand von Strukturfarben und nicht mit verbleichenden Pigmentmolekülen visualisiert wird, kann die Information auf dem photonischen Papier über längere Zeit sehr sicher gespeichert werden. Diese Art von schaltbaren photonischen Materialien ist deshalb sehr gut für Anwendungen als Sicherheitsmerkmale oder die optische Datenspeicherung geeignet. Aktuell wurden photonische Papiere entwickelt, mit denen die Muster durch verschiedene Stimuli wie beispielsweise durch selektive Lichtbestrahlung oder Benetzung mit Chemikalien sowie durch elektrische und magnetische Felder erzeugt werden und gegebenenfalls anschließend in einer photopolymerisierbaren Matrix fixiert werden konnten.<sup>[139, 175, 199-208]</sup> Wird das Verfahren jedoch umgedreht und ein Muster in die polymerisierbare Matrix durch eine räumlich aufgelöste Photopolymerisation geschrieben, weisen das gedruckte Muster und das umgebende Papier zunächst die gleiche Farbe auf, da sich die Struktur der vernetzten und unernetzten Bereiche nicht ändert. Unter dem Einfluss eines externen Stimulus verschiebt sich die Reflexionsfarbe der vernetzten und unernetzten Bereiche jedoch unterschiedlich, wodurch die eingeschriebene Information zum Vorschein kommt. Verschiedene Systeme für das photonische Drucken von

---

unsichtbaren photonischen Kristallmustern wurden bereits erfolgreich entwickelt, bei denen die Bilder durch verschiedene äußere Stimuli wie beispielsweise durch Lösungsmittel,<sup>[209-211]</sup> mechanisches Dehnen und magnetische Felder angezeigt werden.<sup>[196, 209, 212-215]</sup> Diese Art von photonischen Papieren ist somit sehr gut für die Anwendung als Fälschungsmerkmalen oder die Speicherung von geheimen Informationen geeignet.

Der Einfluss schaltbarer photonischer Kristalle auf die spontane Emission eingebauter Fluoreszenzfarbstoffe führt ebenfalls zu interessanten optischen Phänomenen wie der steuerbaren Lokalisierung von emittierten Photonen, die eine gezielte Manipulation der Emissionseigenschaften von eingebetteten Emittoren über den Durchstimmbereich der responsiven photonischen Kristalle ermöglichen. Überlappt die Emissionsbande des Farbstoffs teilweise oder vollständig mit der Bandlücke des photonischen Kristalls, wird die Ausbreitung der elektromagnetischen Strahlung in bestimmte Raumrichtungen des Gitters blockiert, während gezielt eingebrachte Defekte die Emission enorm beschleunigen können.<sup>[106]</sup> Diese Eigenschaften können in Kombination mit der schaltbaren Bandlücke responsiver photonischer Kristalle genutzt werden, um die spontane Emission von Lichtquellen innerhalb des Kristalls über einen gewissen Frequenzbereich zu hemmen oder gar zu verstärken. Die Kontrolle der spontanen Emission von organischen Fluoreszenzfarbstoffen innerhalb responsiver photonischer Kristalle ist deshalb besonders interessant für zukünftige Anwendungen in allen Bereichen, in denen eine richtungsabhängige und steuerbare Emission benötigt wird wie beispielsweise in effizienten Lichtleitern, Leuchtdioden oder Solarzellen. Von besonderem Interesse für zukünftige Anwendungen ist auch die resonante Fluoreszenzverstärkung von fluoreszierenden Molekülen in schaltbaren photonischen Kristallen nach der Anregung mit einem Laser. Solch eine Lichtverstärkung durch stimulierte Emission kann auf den Resonanzeffekt in photonischen Kristallen zurückgeführt werden. In mehreren Arbeiten konnte der erfolgreiche Einsatz Fluoreszenzfarbstoff-modifizierter schaltbarer photonischer Kristalle als aktives Lasermaterial für mechanisch durchstimbare Laser bereits gezeigt werden.<sup>[216-218]</sup> Jedoch ist auch die Durchstimmung der Laserwellenlänge durch andere äußere Stimuli wie beispielsweise Temperatur, pH-Wert, Ionenstärke, elektrische und magnetische Felder prinzipiell möglich.

---

## 4. Herstellungsmethoden für kolloidale photonische Kristalle

---

Die optischen Eigenschaften von photonischen Kristallen sind mittlerweile sehr gut verstanden und ihre Anwendungen sind vielfältig.<sup>[105]</sup> Trotzdem ist die Entwicklung eines kostengünstigen und skalierbaren Herstellungsverfahrens für gut geordnete photonische Kristalle auf industriellen Längenskalen immer noch eine Herausforderung. Photonische Kristalle können sowohl mit „Top-Down“- als auch mit „Bottom-Up“-Strategien hergestellt werden.<sup>[219]</sup> Die Top-Down-Methode erlaubt die präzise Herstellung von photonischen Kristallen mit herkömmlichen Methoden der Mikrofertigung wie der Lithographie sowie Ätz- und Prägetechniken, die sehr kleine Elemente von Mikrostrukturen mit gewünschter Form, Größe und Ordnung in hoher Qualität erzeugen.<sup>[219]</sup> Der große Nachteil der Top-Down-Methode ist jedoch die serielle Herstellung, was die Produktion von großflächigen Strukturen mit hoher Genauigkeit zunehmend langsamer und kostenintensiver macht. Im Vergleich dazu umfassen Bottom-Up-Methoden die Selbstorganisation von kleineren Bausteinen zu großflächigen periodischen Strukturen wie sie üblicherweise auch in der Natur auftreten.<sup>[110]</sup> Im Vergleich zu natürlichen Nanostrukturen, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung auf einige wenige in der Natur vorkommende Biomaterialien limitiert sind, ermöglicht die Bottom-Up-Methode den Aufbau künstlicher photonischer Kristalle aus einer großen Vielzahl verschiedenster Materialien mit extrem variabler chemischer Zusammensetzung.<sup>[109]</sup> Wie in Kapitel 3 erörtert, sind photonische Kristalle insbesondere für den sichtbaren Wellenlängenbereich ( $\lambda \sim 400\text{-}800\text{ nm}$ ) von besonderem Interesse. Die photonischen Kristalle sollten deshalb Periodizitäten auf der Größenordnung der halben Lichtwellenlänge ( $\sim 200\text{-}400\text{ nm}$ ) aufweisen die genau im Größenbereich von Kolloidpartikeln ( $\sim 10\text{-}1000\text{ nm}$ ) liegt. Kolloide sind der Selbstorganisation fähig, wobei sie sich zu kristallinen Phasen mit weitreichender Ordnung, den kolloidalen photonischen Kristallen, organisieren. Die Möglichkeit der Steuerung der Größe und der Form sowie ihrer Wechselwirkung erlaubt eine gezielte Manipulation der Kolloide auf submikroskopischen Längenskalen und somit das Maßschneidern von periodischen Strukturen mit einzigartigen photonischen Eigenschaften.<sup>[109]</sup> Über die letzten Jahrzehnte wurden große Fortschritte sowohl in der Synthese als auch in der Selbstorganisation von Kolloiden unterschiedlicher Größe, Form, Zusammensetzung und Oberflächeneigenschaften erzielt. Der große Vorteil der Selbstorganisation von Kolloiden ist, dass sie mit wohl bekannten, preiswerten Verfahren mit monodisperser Größenverteilung in großem Maßstab generiert und anschließend mit gängigen Organisationsverfahren zu hochgeordneten und großflächigen photonischen Kristallen verarbeitet werden können. Wegen der immensen Wichtigkeit für diese Arbeit werden im Folgenden verschiedene Herstellungsmethoden für monodisperse, submikroskopische Kolloide sowie die wichtigsten Verfahren der kolloidalen Selbstorganisation referiert.

### 4.1. Kolloidale Partikel-Systeme

Die wichtigsten Anforderungen an kolloidale Partikel-Systeme zur Herstellung photonischer Kristalle für den sichtbaren Wellenlängenbereich sind die Größen im Bereich von  $\sim 200\text{-}400\text{ nm}$ , eine hinreichende Monodispersität und eine ausreichende kolloidale Stabilität der Partikel.<sup>[110]</sup> Die Monodispersität der Partikel ist dabei der Schlüsselfaktor, da die Periodizität der Struktur direkt durch die Größe der Partikel bestimmt wird und aus polydispersen Partikeln keine periodischen Strukturen aufgebaut werden können.<sup>[106]</sup> Für die Herstellung von photonischen Kristallen ist es deshalb entscheidend, hoch monodisperse Partikel mit weniger als 5 % Abweichung des Partikeldurchmessers zu generieren. Es gibt viele verschiedene chemische Verfahren, die es ermöglichen, kolloidale Partikel einheitlicher Größe und Form in diesem Größenbereich zu synthetisieren. Die wohl wichtigste Partikelform ist dabei die Kugel, die unkompliziert herzustellen ist und deshalb am häufigsten für die Herstellung photonischer Kristalle eingesetzt wurde. Darüber hinaus wurde in den letzten Jahrzehnten die Synthese und Organisation immer komplexerer, nicht-sphärischer Kolloide wie Ellipsoide, Plättchen und Stäbchen immer weiter vorangetrieben. Sowohl sphärische als auch nicht-sphärische Partikel können aus organischen und anorganischen Materialien wie Polymeren, Isolatoren, Halbleiter und Metalle hergestellt werden.<sup>[109]</sup> Die verschiedenen Materialien können mit speziellen Syntheseverfahren wie beispielsweise die Heterophasenpolymerisation, Sol-Gel-, Solvothermal- und Templatsynthesen hergestellt werden.

#### 4.1.1. Sphärische polymerbasierte Partikel

Kolloidpartikel werden auf Polymerbasis durch Heterophasenpolymerisation in Alkoholen oder in Wasser hergestellt.<sup>[220, 221]</sup> Für die Synthese von monodispersen, submikroskopischen Polymerpartikeln ist die Emulsionspolymerisation die Methode der Wahl, da diese die Herstellung von monodispersen Partikeln im Größenbereich von 100-1000 nm durch eine radikalische Polymerisation von Vinyl- oder (Meth-) Acrylmonomeren in umweltfreundlichen Medien wie Wasser ermöglicht.<sup>[222]</sup> Die Emulsionspolymerisation ist ein radikalisches Polymerisationsverfahren in heterogener Phase, bei der Monomere in Wasser dispergiert und anschließend mit einem wasserlöslichen Initiator radikalisch polymerisiert werden. In den meisten Fällen, aber nicht immer, werden Emulgatoren eingesetzt. Das Ergebnis ist eine Dispersion der aus dem Monomer gebildeten Polymerpartikel, die als Latex bezeichnet wird. Der Schlüssel für die Monodispersität ist die schnelle Keimbildung, gefolgt von einer langen Phase des Partikelwachstums.<sup>[223]</sup> Die Wachstumsphase kann außerdem durch die kontinuierliche Zugabe eines Monomers verlängert werden. Je nach Initiator und Emulgator tragen die Partikel nach der Polymerisation anionische, kationische oder seltener auch nichtionische Gruppen, die die kolloidale Stabilität gewährleisten.<sup>[224, 225]</sup> Dies ist auch der große Vorteil von Polymerpartikeln, da die kolloidale Stabilität bereits bei der Polymerisation beispielsweise durch den Einbau von hochgeladenen Initiatoren oder Comonomeren gezielt gesteuert und maßgeschneidert werden kann. Die Oberflächeneigenschaften der Partikel können somit leicht modifiziert und an die verschiedenen Anforderungen der jeweiligen Selbstorganisationsmethode angepasst werden. Darüber hinaus ermöglicht die Emulsionspolymerisation eine sehr gute Kontrolle über die Partikelgröße beispielsweise durch Saatemulsionspolymerisationsverfahren, bei denen Saatpartikel vorgelegt werden, die dann durch kontinuierliche Zugabe von weiterem Monomer vergrößert werden.<sup>[222]</sup> Die Synthese von Polymerpartikeln mit der Emulsionspolymerisation ist außerdem leicht skalierbar und ermöglicht die Herstellung von großen Mengen an monodispersen Partikeln. Die Emulsionspolymerisation ist deshalb sehr etabliert und wurde bereits für die Herstellung von monodispersen Partikeln auf der Basis verschiedenster Polymere angewendet.<sup>[222]</sup> Routinemäßig hergestellte Polymerpartikel für kolloidale photonische Kristalle sind jedoch auf ein paar wenige, chemisch stabile Polymeren ohne spezielle Funktionalitäten beschränkt wie beispielsweise Polystyrol (PS) oder Polymethylmethacrylat (PMMA).<sup>[109]</sup> Durch sequentielle Emulsionspolymerisationsverfahren können aber auch mehrphasige Strukturen hergestellt werden.<sup>[226-230]</sup> Wenn zwei oder mehrere Monomere nacheinander im selben Reaktionsgemisch polymerisiert werden, kommt es zu einer räumlich begrenzten Mikrophasenseparation, mit der verschiedene interne Partikelarchitekturen realisiert werden können.<sup>[118]</sup> Für kolloidale photonische Kristalle ist insbesondere die Kern-Schale-Architektur von besonderem Interesse, bei der ein Kern aus einem Polymer mit einer Schale aus einem anderen Polymer bedeckt ist. Für photonische Anwendungen haben sich insbesondere Kern-Schale-Partikel aus einem PS-Kern und einer Polyacrylat-Schale bewährt,<sup>[158, 231-237]</sup> die sich in ihrem Brechungsindex unterscheiden und durch eine Variation der Polymervolumenanteile eine Einstellung der optischen Eigenschaften der photonischen Kristalle über einen gewissen Bereich ermöglichen. Für photonische Anwendungen sind darüber hinaus Gelpartikel sehr attraktiv, deren Größe sich durch das Quellen mit Lösungsmitteln oder temperaturinduzierte Volumenphasenübergänge reversibel schalten lässt,<sup>[29, 41, 44]</sup> wodurch sich die optischen Eigenschaften der daraus aufgebauten photonischen Kristalle variieren lassen.

#### 4.1.2. Sphärische anorganische Partikel

Die Synthese von Polymerpartikeln ist sehr flexibel und ihre Eigenschaften wie Größe, Monodispersität sowie kolloidale und mechanische Stabilität können für viele Anwendungen photonischer Kristalle maßgeschneidert werden. Jedoch sind für einige Anwendungen auch chemisch und thermisch stabile Materialien mit einem hohen Brechungsindex erforderlich, der nur mit anorganischen Materialien realisiert werden kann. Der wohl bekannteste und meist untersuchte Vertreter anorganischer Partikel sind monodisperse, sphärische SiO<sub>2</sub>-Partikel. SiO<sub>2</sub>-Partikel waren die ersten monodispersen anorganischen Kolloide, die von Stöber *et al.* im Jahr 1968 hergestellt und untersucht wurden.<sup>[238]</sup> Beim Stöber-Prozess, einer

Variante der Sol-Gel-Prozesse,<sup>[239]</sup> werden Siliziumalkoxide in Alkoholen unter Basenkatalyse hydrolysiert und dann zu SiO<sub>2</sub> kondensiert.<sup>[240]</sup> In diesem Prozess ist die wesentliche Spezies die intermediär auftretenden SiO<sub>2</sub>-Oligomere. Die Kondensation führt ausgehend von diesen verzweigten Oligomeren über kompakte Nanokeime von einigen wenigen Nanometern im Durchmesser zu Nanopartikeln mit Durchmessern von 10-100 nm. Diese können aggregieren und dreidimensional ausgedehnte Netzwerke, die sogenannten *Gele*, aufbauen. Unter den speziellen Bedingungen des Stöber-Prozesses wachsen die Nanopartikel aber zu monodispersen SiO<sub>2</sub>-Partikeln heran. Von Stöber wurde entdeckt, dass dies in ammoniakalischen Lösungen der Siliziumalkoxide in Alkoholen in einem bestimmten Bereich der Wasser- und Ammoniakkonzentrationen gelingt.<sup>[238]</sup> Ammoniak katalysiert die Kondensation und stattet die SiO<sub>2</sub>-Partikel zudem mit Anionen aus, die sie vor Aggregation mit anderen Partikeln schützen. Diese Methode liefert äußerst monodisperse sphärische Partikel mit Durchmessern im Bereich von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern. Große monodisperse SiO<sub>2</sub>-Partikel können aber am besten durch einen Wachstumsprozess ausgehend von kleinen Keimen hergestellt werden, bei dem eine Vorläuferlösung über mehrere Stufen zugegeben wird.<sup>[118, 241]</sup> Bei diesem Prozess ist die Menge an vorgelegten Keimen entscheidend für die Monodispersität, damit keine neuen Keime gebildet werden und der SiO<sub>2</sub>-Vorläufer über mehrere Stufen durch eine Wachstumsreaktion und Ostwald-Reifung vollständig auf die Keimpartikel aufwächst. Monodisperse Produkte konnten mit diesem Verfahren bisher mit Durchmessern im Bereich von 100-800 nm erzeugt werden.<sup>[118]</sup> SiO<sub>2</sub>-Partikel fallen nach der Synthese amorph an und besitzen darüber hinaus leider einen für anorganische Materialien ungewöhnlich niedrigen Brechungsindex ( $n \cong 1.45$ ).<sup>[118]</sup>

Monodisperse TiO<sub>2</sub>-Partikel mit höherem Brechungsindex ( $n \cong 1.5-2.5$ ) konnten mit einem ähnlichen Verfahren durch die Hydrolyse von Titanalkoxiden in Alkoholen erzeugt werden.<sup>[242]</sup> Mit dieser Methode konnten monodisperse Produkte im Größenbereich von 300-600 nm hergestellt werden. Das Problem bei dieser Methode war jedoch die Bildung von Partikelaggregaten. Von van Blaaderen *et al.* wurde deshalb, analog zum Stöber-Prozess, ein Keimwachstumsprozess eingeführt.<sup>[243]</sup> Mit diesem Verfahren gelang es, äußerst monodisperse TiO<sub>2</sub>-Partikel im Größenbereich von 440-1110 nm zu synthetisieren. Darüber hinaus konnte der Brechungsindex der amorphen TiO<sub>2</sub>-Partikel durch eine anschließende Temperaturbehandlung und Umwandlung in teilkristallines TiO<sub>2</sub> (Anatas) über einen Bereich von  $n = 1.55-2.3$  gezielt eingestellt werden.

Da theoretische Studien an kolloidal photonischen Kristallen aus Metall- oder Halbleiterpartikeln das auftreten vollständiger photonischer Bandlücken für solche Systeme voraussagten, wurde über die letzten Jahrzehnte intensiv versucht Synthesestrategien für solche Partikelsysteme zu entwickeln.<sup>[244]</sup> Zur Herstellung geeigneter monodisperse Goldpartikel mit engen Größenverteilungen, wurde von Alvarez-Puebla *et al.* beispielsweise ein Saatwachstumsverfahren verwendet.<sup>[245]</sup> Goldnanopartikel wurden zunächst in Wasser durch die Reduktion von HAuCl<sub>4</sub> mit NaBH<sub>4</sub> in Gegenwart von Natriumcitrat hergestellt. Zu diesen Nanopartikeln wurde dann über mehrere Stufen eine Wachstumslösung von HAuCl<sub>4</sub>, Ascorbinsäure, KI und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) zugegeben, sodass der Vorläufer, ähnlich dem Stöber-Prozess, in einer Schichtreihenfolge auf die Keimpartikel aufwuchs. Die Bildung von Goldstäbchen konnte effektiv durch die Zugabe von KI unterdrückt werden (vgl. Kapitel 4.1.4). In Abhängigkeit der Keimpartikelkonzentration und der Anzahl an Wachstumsstufen konnten mit dieser Methode monodisperse Goldpartikel in einem Größenbereich von 50-1000 nm hergestellt werden, die durch CTAB kationisch stabilisiert waren und je nach Partikelgröße eine ausgeprägte Plasmonenresonanz im sichtbaren Spektrum zeigten.

Halbleitende Materialien mit exzellenten optischen Eigenschaften für photonische Anwendungen sind beispielsweise ZnO und ZnS.<sup>[106, 109, 246]</sup> Beide Material besitzen einen hohen Brechungsindex ( $n = 2.1-2.4$ ).<sup>[247]</sup> Monodisperse Partikel aus ZnO oder ZnS können über eine Solvothermalsynthese durch die thermische Zersetzung von Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> in Wasser oder mehrwertigen Alkoholen,<sup>[246, 248]</sup> oder durch die thermische Zersetzung von Thioacetamid (TAA) in Gegenwart von Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Wasser hergestellt werden.<sup>[249]</sup> Die Synthesen folgen einem homogenen Fällungs-Aggregationsmechanismus der es ermöglicht, einen breiten Größenbereich für die Partikel abzudecken. Jedoch liefern diese Methoden oft polydisperse Produkte. Besser verlaufen diese Synthesen unter dem Zusatz von Schutzkolloiden wie Polyvinylpyrrolidon (PVP),<sup>[250]</sup> die eine gezielte Einstellung der Partikelgröße und somit die Herstellung äußerst monodisperser Produkte erlauben und die resultierenden Partikel zusätzlich stabilisieren. Chang

*et al.* gelang beispielsweise die Synthese monodisperser ZnO-Partikel in einem Größenbereich von 110-600 nm durch ein spezielles zweistufiges Verfahren durch die thermische Zersetzung von  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  in Diethylenglycol (DEG).<sup>[246]</sup> Von van Blaaderen *et al.* konnten monodisperse ZnS-Partikel in einem Größenbereich von 80-1400 nm durch die thermische Zersetzung von TAA in Gegenwart von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  in Wasser hergestellt werden.<sup>[249]</sup> Aufgrund hochverdünnter Vorläuferlösungen war bei beiden Methoden die Ausbeute an Partikeln jedoch sehr gering. Mit ähnlichen Verfahren können außerdem monodisperse Partikel aus CdS und ZnSe synthetisiert werden.<sup>[251, 252]</sup>

Neben halbleitenden und metallischen Partikeln traten insbesondere magnetische Partikel aufgrund ihrer besonderen kolloidalen, magnetischen und optischen Eigenschaften immer mehr in den Fokus der aktuellen Forschung.<sup>[41, 42, 253, 254]</sup> Da sich magnetische Partikeln unter dem Einfluss eines externen magnetischen Feldes reversibel zu hochgeordneten Strukturen organisieren, eignen sie sich besonders für die Herstellung photonischer Kristalle.<sup>[205, 255]</sup> Obwohl eine Vielzahl von Verfahren für die Synthese von magnetischen Nanopartikel bereits entwickelt wurden,<sup>[256, 257]</sup> sind bislang jedoch nur wenige Methoden für die Synthese von magnetischen Partikeln mit Durchmessern  $> 100$  nm bekannt. In Wasser dispergierbare und monodisperse magnetische  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel mit einem Durchmesser  $< 100$  nm können beispielsweise durch die Hochtemperaturhydrolyse von  $\text{FeCl}_3$  unter Basenkatalyse in Gegenwart mehrwertiger, langkettiger Carbonsäuren synthetisiert werden. Die Carbonsäuren dienen dabei als Stabilisierungsreagenz, da die Carboxyl-Gruppen an das Eisen koordinieren. Die freien, nichtkoordinierten Carboxyl-Gruppen sorgen für die anionische Stabilisierung und die Wasserdispersierbarkeit der Partikel. Von Ge und Yin wurde ein effizientes Verfahren vorgestellt, das die Synthese von monodispersen und superparamagnetischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln ermöglicht.<sup>[258]</sup>  $\text{FeCl}_3$  wurde in einem DEG/NaOH-Gemisch in Gegenwart von Polyacrylsäure bei  $220^\circ\text{C}$  hydrolysiert. In Abhängigkeit der Menge an DEG/NaOH-Stammlösung konnten monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel in einem Größenbereich von 30-180 nm hergestellt werden. Der große Vorteil dieser Synthese ist, dass die Partikel anschließend direkt in einen Stöber-Prozess eingebracht werden können,<sup>[259]</sup> wodurch die Partikel durch das Aufwachsen von  $\text{SiO}_2$  bis in den Größenbereich von 200-600 nm vergrößert werden können.

#### 4.1.3. Sphärische organisch-anorganische Hybridpartikel

In den letzten Jahrzehnten bestand zunehmendes Interesse daran, Methoden für die Gestaltung und Strukturierung von kolloidalen Partikeln zu entwickeln, um funktionale Partikel mit immer komplexeren Funktionen für photonische Anwendungen maßzuschneidern.<sup>[42, 109, 110, 260, 261]</sup> Eines der wichtigsten Verfahren ist die Synthese von organisch-anorganischen Hybridpartikeln. Hierdurch können neuartige monodisperse Partikel unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen und Eigenschaften generiert werden. Auch wenn es nicht gelingt monodisperse Partikel eines bestimmten Materials zu synthetisieren, können durch kombinierte Syntheseverfahren Hybridpartikel mit monodisperser Größenverteilung hergestellt werden. Insbesondere organisch-anorganische Kern-Schale (CS)-Partikel sind für photonische Anwendungen von besonderem Interesse, da die leicht zugänglichen monodispersen Polymerpartikel mit Funktionen der anorganischen Materialien wie beispielsweise einem hohen Brechungsindex ausgestattet werden können.<sup>[261]</sup> Darüber hinaus können die optischen und elektronischen Eigenschaften von anorganischen Kolloiden mit den mechanischen Eigenschaften der Polymere wie Filmbildung, Elastizität und Formbarkeit kombiniert werden. Verschiedene Verfahren für die erfolgreiche Synthese solcher Partikel-Systeme wurden bereits beschrieben. Meist wird eine Kombination von Heterophasenpolymerisation und Sol-Gel- oder Solvothermalsynthese verwendet, anorganische Vorläufer können aber auch sehr gut aus der Gasphase auf den Polymerpartikeln abgeschieden werden.<sup>[261]</sup> Dabei muss die Wechselwirkung zwischen dem jeweiligen Vorläufer und den Kernpartikeln jedoch meist in einem vorgeschalteten Funktionalisierungsschritt zunächst angepasst werden, damit wohldefinierte monodisperse CS-Partikel hergestellt werden können. An einigen Beispielen monodisperser, hybrider CS-Partikel aus verschiedenen Kombinationen von Polymeren mit Isolatoren, Metallen und Halbleitern konnte der Erfolg dieser sogenannten *Templat-synthesen* bereits demonstriert werden.<sup>[261]</sup> Durch das anschließende Herauslösen oder Zersetzen der Kern-Partikel können diese hybriden Partikel-Systeme außerdem in Hohlpartikelstrukturen umgewandelt werden. Diese Templatverfahren konnten beispielsweise erfolgreich für die

Herstellung von Hohlpartikel auf der Basis von PS,<sup>[262]</sup> PMMA,<sup>[263]</sup> PNIPAM,<sup>[264]</sup> SiO<sub>2</sub>,<sup>[265-267]</sup> TiO<sub>2</sub>,<sup>[265, 268]</sup> ZnO,<sup>[269]</sup> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder auch Kohlenstoff,<sup>[270-275]</sup> angewendet werden. Die resultierenden Hohlkugeln sind von großer Bedeutung für photonische Anwendungen, da sie im Inneren aus Luft bestehen und deshalb einen hohen Brechungsindexkontrast zum umgebenden Material aufweisen.

#### 4.1.4. Nicht-sphärische Partikel

In Kapitel 3.2 wurde bereits erläutert, dass dichteste Packungen aus sphärischen Partikeln mit relativ niedrigem Brechungsindex keine vollständige photonische Bandlücke aufweisen können. Theoretische Berechnungen für periodische Strukturen aus nicht-sphärischen Partikeln sagen jedoch die Öffnung von photonischen Bandlücken bereits für einen relativ niedrigen Brechungsindex der kolloidalen Partikel voraus.<sup>[106, 276-278]</sup> Die Entwicklung von Synthesestrategien für nicht-sphärische Partikel war deshalb über die letzten Jahrzehnte ebenfalls Bestandteil intensiver Forschungen.

Große Fortschritte gab es insbesondere bei der Synthese anorganischer Kolloide, die mittlerweile in verschiedenen Größen und Formen verfügbar sind. Durch spezielle Sol-Gel-Verfahren, die bereits in Kapitel 4.1.2 vorgestellt wurden, ist es möglich, anisotrope Kolloide wie Würfel, Stäbchen, Plättchen, Ellipsoide und erdnussförmige Partikel aus verschiedenen Materialien herzustellen. Die Morphologien der kolloidalen Partikel konnte dabei durch den Zusatz von Ionen oder organischen Additiven gezielt gesteuert werden. Das Wachstum von anisotropen Gold-Partikeln ist das wohl am besten etablierte Verfahren, das eine gute Kontrolle der Größe, Form und Monodispersität erlaubt. Von Nikoobakht und El-Sayed wurde ein Saatwachstumsverfahren eingeführt, das es ermöglicht, Gold-Stäbchen in großen Mengen zu synthetisieren.<sup>[279]</sup> Zu einer Wachstumslösung von HAuCl<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>, Ascorbinsäure und CTAB in Wasser wird eine zuvor durch die Reduktion von HAuCl<sub>4</sub> mit NaBH<sub>4</sub> hergestellte wässrige Dispersion von Goldnanopartikel zugegeben. Ausgehend von diesen Nanopartikeln wachsen monodisperse Goldstäbchen in den stäbchenförmigen Mizellen des CTAB heran. In Abhängigkeit der Keimpartikelkonzentration konnte die Größe der Goldstäbchen gezielt eingestellt werden, die durch CTAB kationisch stabilisiert waren. Durch den Zusatz eines Cotensids wie Benzyltrimethylhexadecylammoniumchlorid (BDAC) oder anderen aromatischen Additiven wie Salicylsäure konnte außerdem das Aspektverhältnis der Stäbchen über weite Bereiche variiert werden.<sup>[279, 280]</sup> Eine entscheidende Rolle spielte dabei außerdem die Menge an eingesetztem AgNO<sub>3</sub>. Eine Variation der Silberionenkonzentration führte zu Partikeln mit einer breiten Vielfalt an Formen, einschließlich Kugeln, Würfeln, Dreiecken, Plättchen und Stäbchen.<sup>[281]</sup> Auf der Basis dieses Verfahrens gelang es in weiterführenden Arbeiten, die Größe und die Form der Gold-Partikel in Abhängigkeit der Silberionenkonzentration und durch Zusatz weiterer Additive gezielt zu steuern. Mit ähnlichen Verfahren konnten außerdem monodisperse anisotrope Silber-Partikel synthetisiert werden.<sup>[282-286]</sup> Ebenfalls mit einem Sol-Gel-Verfahren ist es möglich, magnetische würfel-, stäbchen- und erdnussförmige sowie ellipsoide Hämatit-Partikel herzustellen. Von Sugimoto *et al.* wurde ein effizientes Verfahren vorgestellt, das die Synthese von monodispersen und magnetischen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln mit verschiedenen Morphologien ermöglicht.<sup>[287]</sup> FeCl<sub>3</sub> oder Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurde in wässriger Lösung unter Basenkatalyse in Gegenwart verschiedener Anionen hydrolysiert. Es konnte gezeigt werden, dass durch den Zusatz von Anionen wie Chlorid, Hydroxid, Sulfat und Phosphat die Form der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel gezielt eingestellt werden kann. Durch den Zusatz von Chlorid-Ionen konnten beispielsweise kubische Formen erzeugt werden, wohingegen der Zusatz von Hydroxid-Ionen zu plättchenförmigen Partikeln führte. Sulfat- oder Phosphat-Ionen ergaben hingegen ellipsoidale und erdnussförmige Partikel. Auf Basis dieser Untersuchungen gelang es, die Form der monodispersen der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel systematisch in Abhängigkeit der Art und der Menge der Formsteuerungsreagenzien zu variieren. Der große Vorteil dieser Synthese ist wiederum, dass die Partikel anschließend direkt in einen Stöber-Prozess eingebracht werden können, wodurch die Partikel durch das Aufwachsen von SiO<sub>2</sub> vergrößert werden können.

Monodisperse SiO<sub>2</sub>-Stäbchen können mit einem modifizierten Stöber-Prozess (vgl. Kapitel 4.1.2) durch Zusatz von formgebenden Tensiden in großen Mengen hergestellt werden. Von van Blaaderen *et al.* wurden beispielsweise monodisperse SiO<sub>2</sub>-Stäbchen mit einer einfachen Eintopf-Methode synthetisiert.<sup>[288]</sup> Ethanol, Wasser, Natriumcitrat und Ammoniak wurden zu einer Lösung von PVP in Pentanol zugegeben. Nach der Zugabe von Tetraethylorthosilikat (TEOS) begannen die SiO<sub>2</sub>-Stäbchen in den

stäbchenförmigen Mizellen des PVP zu wachsen. Die Stäbchen haben einen konstanten Durchmesser von 200-300 nm und eine Länge zwischen 300-3000 nm (Aspektverhältnis von 1-10), die abhängig von den Konzentrationen der eingesetzten Reagenzien gezielt eingestellt werden können. Die Polydispersität der Stäbchen konnte auf 6 % in der Länge und 14 % im Durchmesser gebracht werden.

Polymerpartikel fallen nach der Polymerisation meist als sphärische Partikel an. Jedoch können auf Basis gezielter Quellungs- und Phasenseparationsprozesse während einer Emulsionspolymerisation auch nicht-sphärische Polymerpartikel realisiert werden. Das Verfahren der kontrollierte Phasenseparation zur Herstellung von formanisotrope Polymerpartikel wurde von Sheu *et al.* entwickelt.<sup>[289]</sup> Der Mechanismus basiert auf einem Saatemulsionspolymerisationsverfahren, bei dem vernetzte Saatpartikel mit einer Monomer-Lösung gequollen und dann bei erhöhter Temperatur polymerisiert werden.<sup>[290]</sup> Während der Polymerisation kommt es zu einer kontrollierten Phasenseparation, wodurch nicht-sphärische Partikel verschiedenster Morphologien wie beispielsweise mit einer Hantel-, Dreifachstäbchen-, Sandwich-, Eiscremewaffel- und Popcorn-Form realisiert werden können.<sup>[289, 290]</sup> Mit diesem Verfahren können äußerst einheitliche nicht-sphärische Polymerpartikel in hoher Ausbeute hergestellt werden.

Nicht-sphärische Polymerpartikel können aber auch durch eine gesteuerte Verformung von sphärischen Partikeln hergestellt werden.<sup>[290]</sup> Eine weit verbreitete Methode ist die mechanische Verformung von sphärischen Polymerpartikeln zu Scheiben oder Ellipsoiden.<sup>[290]</sup> Dies wurde beispielsweise von Ottewill *et al.* durch das Einbringen sphärischer PS-Partikel in eine wässrige Polyvinylacetat-Lösung (PVA)-Lösung realisiert. Aus diesen Lösungen wurden dann Filme gegossen, die anschließend über die Glasübergangstemperatur von PS erhitzt, danach gestreckt und schließlich abgeschreckt wurden.<sup>[291]</sup> Die resultierenden kolloidalen Ellipsoide wurden dann durch Auflösen des PVA-Films in alkoholischen Lösungen gewonnen. Diese Methode wurde in den letzten Jahren durch die Verwendung verschiedener Verformungsmechanismen wie Strecken in mehreren Dimensionen, Drücken und Biegen enorm weiterentwickelt,<sup>[292, 293]</sup> sodass mit diesem Verfahren verschiedenste Partikelmorphologien wie prolate und oblate Ellipsoide, runde und elliptische Scheiben, Stäbchen und bikonvexe Linsen hergestellt werden konnten.

## 4.2. Kolloidale Kristallisation

Das Verfahren der Selbstorganisation von kolloidalen Partikeln wurde in den letzten beiden Jahrzehnten ausführlich untersucht.<sup>[107, 109, 110, 260, 294]</sup> Die Herstellungsverfahren für kolloidale photonische Kristalle sind vielfältig, jedoch beruhen alle auf der Selbstorganisation monodisperser Partikel, meist aus kolloidalen Dispersionen, aus denen unter der Einwirkung verschiedener äußerer Einflüsse hochgeordnete 3D-Strukturen aufgebaut werden können. Alle praktikablen Herstellungsverfahren für kolloidale photonische Kristalle beruhen auf einem Zusammenspiel der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den meist ladungsstabilisierten Partikeln auf der einen Seite und externen Einflüssen auf die Partikeldispersion (Feld, Strömung, Volumenänderung) auf der anderen Seite.<sup>[107]</sup> Werden die abstoßenden Kräfte durch äußere Einflüsse ausgeglichen, nähern sich die Partikel einander an und organisieren sich spontan in dichtest-gepackten 3D-Strukturen. Durch die Kombination von abstoßender Wechselwirkung zwischen den Partikeln und der Brownschen Molekularbewegung können sich diese 3D-Strukturen aber auch noch nachträglich in thermodynamisch günstigeren Anordnungen umwandeln.<sup>[294]</sup> In dieser Arbeit werden die Organisationsverfahren deshalb gemäß der äußeren Triebkraft während des Ordnungsprozesses klassifiziert. Dabei werden die Verfahren in zwei Hauptklassen eingeteilt, zum einen in die Organisation durch Verringerung des freien Volumens und zum anderen in die Organisation unter der Einwirkung externer Felder. Durch die Verringerung des Dispersionsvolumens nähern sich die Partikel immer weiter an bis die Kristallisation thermodynamisch begünstigt wird,<sup>[295]</sup> während durch ein angelegtes äußeres Feld die Partikel in eine dichteste Packung gezwungen werden.<sup>[107]</sup> Diese Klassifizierung erlaubt somit die Unterscheidung zwischen kolloidaler Selbstorganisation und gesteuerter kolloidaler Organisation, die in der Literatur häufig synonym verwendet werden, sich jedoch grundlegend unterscheiden. Im Falle der kolloidalen Selbstorganisation entsteht die Ordnung durch die Einwirkung von Kräften auf molekularen oder kolloidalen Längenskalen.<sup>[110]</sup> Im Falle von externen, makroskopischen und langreichweitigen Kräften wie beispielsweise in elektrischen, magnetischen oder Scherfeldern kann die Organisa-



tion hingegen gezielt gesteuert und beeinflusst werden. In beiden Fällen entstehen jedoch thermodynamisch günstige, dichteste Packungen der kolloidalen Partikel. Die Partikel liegen dabei typischerweise in einem kubisch-flächenzentrierten (englisch: „face-centred cubic“, fcc), einer hexagonal-dichtesten (englisch: „hexagonal close packed“, hcp) oder einer Mischung aus beiden Kugelpackungen, der sogenannten zufällig-dichtesten (englisch: „random close packed“, rcp) Kugelpackung, vor, mit der Besonderheit, dass die dichtest-gepackten hexagonalen Schichten der (111)-Ebene parallel zur Kristalloberfläche liegen. Von Woodcock konnte theoretisch gezeigt werden, dass nach dem Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts das fcc-Gitter gegenüber dem hcp-Gitter entropisch begünstigt ist.<sup>[296]</sup> Eine Übersicht über die wichtigsten Techniken wird im Folgenden vorgestellt. Für weitere Details soll jedoch an dieser Stelle auf einschlägige Übersichtsartikel verwiesen werden.<sup>[107, 109, 110, 260, 294]</sup>

#### 4.2.1. Organisation in Gravitationsfeldern

Die Sedimentation von kolloidalen Partikeln aus meist wässrigen Dispersionen durch Gravitationskräfte ist die wohl älteste und einfachste Methode der Selbstorganisation von Partikeln in 3D-geordnete Strukturen.<sup>[297, 298]</sup> Haben die Partikel und das Dispersionsmedium einen ausreichenden Dichteunterschied, wirkt die Gravitationskraft der Brownschen Molekularbewegung entgegen und die Partikel konzentrieren sich im unteren Teil des Dispersionsmediums wodurch das freie Volumen minimiert wird.<sup>[299]</sup> Ab einer kritischen Konzentration durchlaufen die Partikel dann einen Phasenübergang in eine vorwiegende fcc-Struktur,<sup>[300, 301]</sup> jedoch mit kleinen Anteilen von hcp- und rcp-Strukturen.<sup>[302, 303]</sup> Die Methode der Sedimentation ermöglicht die Abscheidung von kolloidalen Kristallen sowohl auf flachen Substraten als auch auf Substraten mit strukturierten Oberflächen.<sup>[241, 297, 298]</sup> Während dieses Verfahren sehr leicht realisiert werden kann, beinhaltet diese Methode mehrere komplexe Prozesse wie beispielsweise die Sedimentation durch Schwerkraft, Brownsche Bewegung und die Kristallisation. Verschiedene Parameter wie die Größe, die Monodispersität und die Dichte der Kolloide sowie die Geschwindigkeit der Sedimentation müssen sorgfältig gewählt werden, um hochgeordnete kolloidale Kristalle mit großen Kristalldomänen zu erzeugen. Obwohl diese Methode Kristalle mit Abmessungen im cm-Bereich liefert, hat sie einige entscheidende Nachteile: Diese Methode erfordert Kristallisationszeiten auf der Zeitskala mehrerer Tage bis Wochen, wohingegen die Kristallisation bei kleineren Partikeln noch langsamer verläuft oder erst gar nicht einsetzt. Die Brownsche Bewegung wirkt bei sehr kleinen Partikeln dem Ordnungsprozess entgegen, was eine untere Grenze der Partikelgröße für eine praktikable Anwendung auf etwa 100 nm für SiO<sub>2</sub>-Partikel und 200 nm für Polymerpartikel festlegt.<sup>[110]</sup> Außerdem können mit diesem Verfahren nur polykristalline Proben hergestellt werden, da die Kristallisation simultan an unterschiedlichen Orten gleichzeitig eintritt, weshalb nach anschließendem Kristallwachstum Kristalle entstehen, die von Korngrenzen durchzogen sind.<sup>[304]</sup> Darüber hinaus bietet diese Methode keine Kontrolle über die Oberflächenmorphologie und die Dicke der kristallinen Schichten. Diese Methode kann jedoch auch durch Zentrifugation erzwungen und beschleunigt werden, was auch die Kristallisation kleinerer Partikel erlaubt.<sup>[305]</sup> Sowohl die Kristallisation durch Zentrifugation als auch die Sedimentation wird enorm verbessert, wenn sie auf epitaktisch strukturierten Substraten durchgeführt werden.<sup>[110, 306]</sup> Hierdurch können auch andere Wachstumsrichtungen des Kristalls, als die mit oberflächenparallelen (111)-Ebenen vorgegeben werden. Zur Verbesserung der Ordnung der sedimentierten Kristalle wurde beispielsweise die Abscheidung unter Einwirkung von oszillierenden Scherkräften oder Ultraschall vorgeschlagen.<sup>[307, 308]</sup> Dennoch ist dieses Verfahren auf harte Partikel beschränkt, die 3D-Kugelpackungen liefern, deren Zwischenräume mit Luft gefüllt sind. Die resultierenden Kristalle sind deshalb mechanisch nicht stabil, auch das nachträgliche Zusammensintern an den Berührungspunkten verbessert die mechanischen Eigenschaften nur geringfügig.<sup>[309]</sup> Um diese pulverähnlichen Kristalle zu stabilisieren, werden sie häufig mit einer Matrix versehen, indem sie mit anorganischen Vorläufern oder Monomeren infiltriert werden.<sup>[42, 124, 125, 136, 305]</sup> Die anschließende thermische oder photochemische Härtung führt zu kompakten Kristallen, die in eine Matrix eingebettet sind. Diese Vorgehensweise birgt jedoch einige Nachteile: Die nachträgliche Infiltration und Härtung kann zu einer Rissbildung führen und die hergestellten Kolloidkristalle sind deshalb weder kompakt noch monokristallin. Durch anschließendes Herauslösen oder den

---

thermischen Abbau der ursprünglichen Partikel können die kompakten Kristalle außerdem in Inversopale umgewandelt werden.<sup>[42, 124, 125, 136, 305, 310]</sup> Allerdings entstehen die Inversopale bei diesem Verfahren nur in kleinen Flächen, die meist auf einem Substrat fixiert sind. Sowohl das Kristallisationsverfahren als auch die Rissbildung beim Infiltrieren und Härten begrenzt die Größe der kristallinen Domänen und beeinflusst die optischen und mechanischen Eigenschaften der Inversopale enorm.

#### 4.2.2. Langmuir-Blodgett-Technik

Die Langmuir-Blodgett (LB)-Technik ist eine leistungsfähige Methode für die Organisation von molekularen Monolagen. Darüber hinaus ist diese Methode auch für die gesteuerte Organisation von kolloidalen Partikeln zu dichtest-gepackten Schichten von besonderem Interesse und wurde bereits sehr früh dafür eingesetzt.<sup>[311]</sup> Zur Ausbildung von zweidimensionalen (2D) dichtest-gepackten LB-Filmen wird die kolloidalen Dispersion auf eine flüssige Oberfläche aufgetragen, woraufhin die Partikeldispersion auf der Oberfläche spreitet. Anschließend werden die Partikel mit einer beweglichen Barriere verdichtet, wobei das freie Volumen minimiert und die Partikel zu einer 2D-hcp-Struktur komprimiert werden.<sup>[312, 313]</sup> Mit der LB-Methode können großflächigen Filme im cm-Bereich hergestellt werden. Die Übertragung der so erhaltenen LB-Filme auf ein Substrat ist jedoch sehr anfällig für eine Rissbildung im Film und kann auf zwei verschiedene Weisen durchgeführt werden: Entweder wird das Substrat vor oder nach Zugabe der Partikeldispersion in die Flüssigkeit eingetaucht, unter die Monolage gebracht und angehoben, sodass der LB-Film auf Substratoberfläche abgeschieden wird (Langmuir-Schaefer-Abscheidung).<sup>[314]</sup> Alternativ wird das Substrat durch den Partikelfilm gedrückt und vertikal mit einer konstanten Geschwindigkeit herausgezogen, wodurch sich der LB-Film auf beiden Seiten des Substrats ablagert (Langmuir-Blodgett-Abscheidung).<sup>[315]</sup> Dieser Prozess kann mehrfach auf dem gleichen Substrat durchgeführt werden, sodass Schicht für Schicht eine geordnete 3D-Struktur aufgebaut werden kann.<sup>[316]</sup> Das ist auch der große Vorteil der LB-Methode, weil die Dicke der kolloidal-kristallinen Schichten durch die Anzahl an Zyklen exakt kontrolliert werden kann. Allerdings führt diese Technik zu geringen Packungsdichten zwischen aufeinanderfolgenden Lagen, da sich die hexagonalen Schichten meist in einer gestaffelten Anordnung übereinanderlagern.<sup>[312]</sup> Deshalb ist die LB-Methode insbesondere dafür geeignet, gezielt Defekte wie Stapelfehler oder Risse in die kolloidal photonischen Kristalle einzubringen.<sup>[317-319]</sup> Jedoch konnten bereits gezeigt werden, dass mit diesem Verfahren auch großflächige, rissfreie Filme zugänglich sind.<sup>[320]</sup> Auch können aufeinanderfolgend Schichten von Partikeln mit verschiedenen Durchmessern aufgebaut werden.<sup>[321, 322]</sup> Solche sogenannten *kolloidal-kristallinen Heterostrukturen* sind für viele photonische Anwendungen von besonderem Interesse,<sup>[106, 110]</sup> da sich die optischen Eigenschaften stark von den erwarteten Eigenschaften der einzelnen Schichttypen unterscheiden.<sup>[312]</sup> Mit einer leicht modifizierten Methode der LB-Technik konnten außerdem auch andere 2D-Strukturen durch eine epitaktische Abscheidung auf strukturierten Substraten erzwungen werden.<sup>[323]</sup> In Analogie zu den Replikationsstrategien aus Kapitel 4.2.1 können die Architekturen aus dem LB-Prozess in inverse Strukturen umgewandelt werden. Eine Vielzahl von inversen Replikaten wie 2D- und 3D-Inversopale und inverse Heterostrukturen konnten mit diesem Verfahren entwickelt und studiert werden.<sup>[324-326]</sup>

#### 4.2.3. Konvektive Organisation

Die konvektive Organisation von kolloidalen Partikeln ist die heutzutage am weitesten verbreitete Methode zur Herstellung von kolloidalen photonischen Kristallen. Zu den konvektiven Organisationsverfahren zählen insbesondere die horizontale und die vertikale Abscheidung von kolloidalen Kristallen durch das kontrollierte Trocknen von Kolloiddispersionen auf glatten, flüssigen oder festen sowie strukturierten Substraten.<sup>[327-336]</sup> Bei diesen kontrollierten Trocknungsverfahren basiert die kolloidalen Selbstorganisation auf einem sogenannten *konvektiven Fluss*, wobei durch den hydrodynamischen Druck beim Verdampfen des Dispersionsmediums Kapillarkräfte auftreten, die dazu führen, dass sich die Partikel zur Verdampfungsfront bewegen und sich in dem gebildeten Meniskus zwischen Substrat, Dispersion und Luft organisieren.<sup>[107, 109, 328, 329, 337-342]</sup> Beim Verdampfen des Dispersionsmediums wird gleichzeitig das

freie Volumen effektiv minimiert, die Partikel nähern sich immer weiter an und durchlaufen einen Phasenübergang in eine dichteste Kugelpackung. Bei diesen Verfahren kristallisieren die Partikel senkrecht zur Verdampfungsfront in einer fcc-Struktur und somit mit den dichtest-gepackten (111)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche. Strukturen, die durch konvektive Organisation hergestellt werden, zeigen jedoch häufig die Bildung von Stapel- und anderen Kristallfehlern.<sup>[343, 344]</sup> Die Schlüsselparameter der konvektiven Organisation sind der effektive Transport der Partikel zum Ort der Kristallisation und das gleichmäßige Verdampfen des Lösungsmittels.<sup>[110]</sup> Dem entgegen wirken die Brownsche Bewegung und die Sedimentation der Partikel. Die Qualität der gebildeten Kristalle hängt somit von vielen verschiedenen Parametern wie beispielsweise der Größe und Zusammensetzung der Partikel, der Temperatur, der Partikelkonzentration sowie dem Dampfdruck und der Oberflächenspannung des verwendeten Lösungsmittels ab. Viele ähnliche Techniken mit leichten Variationen, die jedoch alle auf dem Mechanismus der konvektiven Organisation beruhen, wurden über die letzten Jahrzehnte vorgeschlagen.

Die älteste und einfachste Methode, die jedoch immer noch Anwendung findet, ist das Eintrocknen einer dünnen Dispersionschicht auf einem hydrophilen, horizontal gelagerten Substrat.<sup>[345-347]</sup> Der große Nachteil dieser Methode ist die ungleichmäßige Filmdicke: Da das Dispersionsmedium am Rand des Films am schnellsten verdunstet, setzt die Kristallisation dort ein und der Kristall wächst von Außen nach Innen, wodurch ein Dickengradient entsteht.<sup>[327, 329]</sup> Nach dieser Methode hergestellte Kolloidkristalle weisen außerdem wegen Schrumpfeffekten beim Trocknen immer Risse auf.<sup>[348]</sup> Das Auftreten von Rissen und die Filmdicke können durch die Verwendung flüssiger Substrate und Nutzung von Luftströmen sowie durch Veränderung der Temperatur und der Konzentration der Partikeldispersion gesteuert werden.<sup>[329, 330, 336, 349]</sup> Das Trocknen von kolloidalen Dispersionen auf horizontalen Substraten, die mit einem hydrophoben Siliconöl bedeckt wurden, ermöglichte außerdem die Herstellung von äußerst homogenen Kristallen mit einheitlicher Dicke und Struktur über sehr große Flächen.<sup>[175, 350]</sup> Durch eine sehr schnelle Verdunstung des Dispersionsmediums oder die Verwendung mikrostrukturierter Substrate konnten auch 2D-Strukturen oder komplexere Architekturen realisiert werden.<sup>[327, 331-333, 337, 338]</sup> Außerdem lassen sich mit dieser Methode durch das stufenweise Eintrocknen von Partikeldispersionen unterschiedlicher Größe auch Heterostrukturen herstellen.<sup>[329, 351]</sup>

Die wohl am weitesten verbreitete Methode der konvektiven Organisation wurde von Nagayama *et al.* entwickelt.<sup>[328]</sup> Bei dieser Methode wird das Substrat vertikal in die Partikeldispersion eingebracht. Die Methode wurde in den darauffolgenden Jahren von mehreren Gruppen aufgegriffen und insbesondere von Jiang *et al.* vorangetrieben, die die Bezeichnung der vertikalen Abscheidung einführen.<sup>[352]</sup> Diese Methode brachte jedoch zunächst einige Nachteile mit sich: Die vertikale Abscheidung verläuft sehr langsam, auf der Zeitskala mehrere Tage, und außerdem wurden die Kristalle durch das Trocknen nach unten hin immer dicker.<sup>[353, 354]</sup> Darüber hinaus waren die Filme nach dem Trocknen ebenfalls von Rissen durchzogen.<sup>[353, 355]</sup> Diese Methode wurde jedoch über die Jahre immens weiterentwickelt, sodass die Qualität der Schichten durch die Variation vieler Parameter wie beispielsweise der Partikelkonzentration,<sup>[352]</sup> der Partikelgröße,<sup>[356]</sup> der Temperatur,<sup>[357, 358]</sup> der relativen Feuchtigkeit,<sup>[359]</sup> der Art des Dispersionsmediums und dem Substratneigungswinkel enorm verbessert werden konnte.<sup>[360-362]</sup> Auch die Ausbildung eines Dicken-Gradienten konnte beispielsweise durch Herausziehen des Substrats aus der Dispersion oder durch Senken des Dispersionsfüllstands mit Hilfe einer Pumpe unterdrückt werden.<sup>[363-365]</sup> Gleichzeitig konnte die Ausbildung von Stapelfehlern durch eine zusätzliche Ultraschallbehandlung minimiert werden.<sup>[366]</sup> Durch eine aufeinanderfolgende Abscheidung von kolloidal-kristallinen Schichten von Partikeln verschiedener Partikelgrößen konnten außerdem sehr einfach Heterostrukturen sowohl parallel als auch entlang der Substratoberfläche erzeugt werden.<sup>[358, 364, 367, 368]</sup> Durch Mischen von Partikeldispersionen zweier verschiedener Partikelgrößen konnten auch binäre Kolloidkristalle hergestellt werden, bei denen die großen Partikel eine fcc-Struktur aufbauen und die Zwischenräume mit wohlgeordneten kleineren Partikeln gefüllt sind.<sup>[358]</sup> Durch die Verwendung mikrostrukturierter Substrate konnte außerdem eine räumlich selektive Kristallisation komplex strukturierter Kolloidkristalle erzwungen werden.<sup>[334, 335, 369]</sup>

Obwohl die durch horizontale oder vertikale Abscheidung hergestellten Substrat-geträgerten Filme sehr leicht zu handhaben sind, sind die kolloidal-kristallinen Schichten nur mechanisch stabil, solange sie sich auf dem Substrat befindet. Für die Herstellung von freitragenden Filmen können die kolloidal-kristallinen Schichten direkt aus einer Monomerlösung abgeschieden,<sup>[346]</sup> oder nach der Abscheidung mit

einer Monomerlösung infiltriert und nach der Härtung von dem Substrat abgezogen werden.<sup>[157, 175, 193]</sup> Die Infiltration mit Monomerlösungen oder anorganischen Vorläufern gefolgt vom Härten und dem anschließenden Herauslösen des ursprünglichen Kolloidkristalls ermöglichte außerdem den Zugang zu einer Vielfalt von inversen Strukturen (vgl. Kapitel 4.2.1).<sup>[154, 194, 367, 368, 370-373]</sup> Sowohl substratgebundenen als auch freitragende inverse Replikate wie anorganische und polymere Inversopale und inverse Heterostrukturen konnten mit diesem Verfahren realisiert werden. Vor kurzem berichteten Aizenberg *et al.* außerdem über eine elegante Methode der vertikalen Abscheidung, die die Erzeugung von kompakten Komposit-Kristallen durch eine Abscheidung von Polymerpartikeln aus einer Sol-Gel-Vorläufer-Lösung ermöglicht.<sup>[374, 375]</sup> Die Zwischenräume des Kolloidkristalls sind nach der Organisation direkt mit einem anorganischen Material gefüllt. Diese Methode unterdrückt deshalb die Rissbildung, die durch Schrumpfen beim Trocknen oder die nachträgliche Infiltration und Härtung erzwungen wird. Die anschließende Entfernung der Polymerpartikel durch thermische Zersetzung erzeugt mechanisch stabile anorganische Inversopale mit sehr großen Kristalldomänen und geringfügigen Defekten auf der cm-Längenskala. Mit einem ähnlichen Verfahren konnten auch bereits rissfreie polymere Inversopale durch die Abscheidung von SiO<sub>2</sub>-Partikeln aus einer Polymerlösung und dem anschließenden Herauslösen der SiO<sub>2</sub>-Partikel mit Flusssäure hergestellt werden.<sup>[376]</sup>

#### 4.2.4. Organisation in elektrischen oder magnetischen Feldern

Die Fähigkeit, die Organisation von Kolloiden durch externe Einflüsse wie magnetische oder elektrische Felder zu steuern und zu manipulieren, ermöglichte auch die Entwicklung neuer schaltbarer photonischer Materialien.<sup>[41, 294]</sup> Diese gesteuerten Organisationsverfahren für kolloidale Partikel basieren auf der elektrischen und magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Partikeln. Grundsätzlich bietet ein Gleichgewicht zwischen elektrisch oder magnetisch induzierten attraktiven Wechselwirkungen und der elektrostatischen Abstoßungskräfte die besten Voraussetzungen für die Organisation von kolloidalen Partikeln in geordneten Strukturen. Die attraktiven Dipol-Dipol-Wechselwirkungen werden induziert, wenn ein externes Feld, typischerweise ein elektrisches oder magnetisches Feld auf eine kolloidale Dispersion wirkt.<sup>[294, 377]</sup> Experimentell wurden solche Felder häufig für die Organisation von kolloidalen Partikeln zu 1D-, 2D- und 3D-Strukturen eingesetzt.

Der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Kristallisation von geladenen Partikeln wurde erstmals von Akay *et al.* untersucht.<sup>[378]</sup> Sie konnten zeigen, dass sich geladenen Kolloide in einem elektrischen Feld aufeinander zu bewegen. Dieser elektrodynamische Fluss führt dazu, dass sich die Partikel auf einer Elektrodenoberfläche in hochgeordneten dichtest-gepackten 2D- und 3D-Strukturen anordnen. Die Möglichkeit diese gegenseitige Anziehung zwischen den geladenen Partikeln über die elektrische Feldstärke und die Frequenz zeitlich zu modulieren, ermöglicht darüber hinaus die reversible Bildung von 2D fluiden oder 2D und 3D kristallinen Phasen.<sup>[379]</sup> Der Schlüsselfaktor für die Ausbildung von hochgeordneten kristallinen Phasen ist, die elektrisch induzierten anziehenden Kräfte entweder durch die Feldstärke oder durch die Einführung hoher Ladungsdichten auf den Partikeloberflächen zu erhöhen.<sup>[380]</sup> Darüber hinaus hat das umgebende Lösungsmittel einen enormen Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen den Partikeln. In Abhängigkeit der Partikelladung und des Lösungsmittels organisieren sich die Partikel in elektrischen Gleichfeldern senkrecht zu den Elektroden bei niedrigen Feldstärken zu Aggregaten und Schnüren,<sup>[381-384]</sup> und mit zunehmender Feldstärke zu hexagonal 2D- und dichtest-gepackten 3D-Strukturen.<sup>[380, 385-389]</sup> Durch das zusätzliche Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes wird in den Partikeln ein Dipolmoment induziert, das sodann in Wechselwirkung mit dem angelegten Feld tritt, wodurch die Partikel schließlich auch Phasenübergänge zwischen verschiedenen 3D-Strukturen durchlaufen können.<sup>[390]</sup> Die Keimbildung und Kristallisation von Partikeln in elektrischen Gleich- und Wechselfeldern wurde in mehreren Arbeiten untersucht.<sup>[378, 391, 392]</sup> Die Kristallisation startet gleichzeitig an verschiedenen Stellen der Elektroden. Beim anschließenden Kristallwachstum, wachsen die verschiedenen Kristallite zusammen und es entstehen Korngrenzen und Gitterdefekte an den Kontaktflächen.<sup>[393]</sup> Durch die zeitliche Modulation der elektrischen Feldstärke nach der Kristallisation zeigen die kristallinen Phasen reversible Phasenumwandlungen zwischen verschiedenen dichtest- und nichtdichtest-gepackten Strukturen.<sup>[390]</sup>

Die Kristallbildung ist jedoch auch vollständig reversibel: Nach Entfernen des Feldes, lösen sich die geordneten Strukturen aufgrund der Brownschen Molekularbewegung zu einer isotropen kolloidalen Schmelze auf.<sup>[388, 392]</sup> Nach Wiederanbringung des Feldes, bilden sich die Kristalle wieder innerhalb weniger Sekunden.<sup>[387]</sup> Obwohl diese Methode sehr schnell Kristalle mit Abmessungen im cm-Bereich liefert, hat sie einige entscheidende Nachteile: Diese Methode erlaubt keine Kontrolle über die Oberflächenmorphologie und liefert überwiegend polykristalline Proben, da die Keimbildung an verschiedenen Stellen gleichzeitig eintritt. Jedoch können die kristallinen Phasen und die Gitterabstände über die Stärke des elektrischen Feldes gezielt eingestellt und reversibel geschaltet werden.<sup>[203, 250]</sup> Darüber hinaus ermöglicht diese Organisationsmethode ungewöhnliche, metastabile kolloidal-kristalline Phasen einzufrieren, indem die aufgebauten Strukturen anschließend in einer Photo-polymerisierten Matrix fixiert werden.<sup>[394]</sup> Nach Ausschalten des elektrischen Feldes bleibt die Ordnung nur in den fixierten Bereichen erhalten. Durch eine Kombination aus Organisation in elektrischen Feldern und einer räumlich aufgelösten Photopolymerisation war es außerdem möglich gezielt einstellbare kolloidal-kristalline Muster mit hoher Auflösung zu drucken.<sup>[203, 395]</sup>

Eine noch vielseitigere Triebkraft für die Organisation von Kolloiden bieten magnetische Felder, die sowohl räumlich als auch zeitlich moduliert werden können.<sup>[110]</sup> Dies ermöglicht nicht nur die reversible Organisation, sondern auch die örtlich und zeitlich aufgelösten reversible Schaltung photonischer Kristalle.<sup>[41, 42, 205, 253, 294, 377]</sup> Bereits in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes organisieren sich sphärische magnetische Partikel aufgrund des permanenten magnetischen Moments zu Aggregaten wie lineare Ketten, Schnüre und Ringe.<sup>[294, 396-398]</sup> In der Gegenwart eines schwachen Magnetfeldes bilden sich verschiedene Strukturen mit einer Vielzahl von Formen wie beispielsweise lineare und verzweigte Ketten und Schnüre,<sup>[399, 400]</sup> hexagonale Säulen,<sup>[401]</sup> Blumen,<sup>[402]</sup> Ringe oder andere mehrpolige Strukturen.<sup>[403]</sup> Wenn sie für eine ausreichend lange Zeit einem starken externen Magnetfeld ausgesetzt werden, bilden die magnetischen Partikel hochgeordnete 3D-Strukturen entlang des maximalen Gradienten des magnetischen Feldes.<sup>[253, 404]</sup> Durch die Feinabstimmung der Größe, des magnetischen Moments und der Oberflächeneigenschaften der Partikel, kann ein Gleichgewicht zwischen elektrostatischer Abstoßung und magnetisch attraktiver Wechselwirkung eingestellt werden, das zur Ausbildung von definierten 1D-, 2D- und 3D-Strukturen führt.<sup>[253, 405]</sup> Verschiedene magnetische Partikel sowie Lösungsmittel wurden getestet, um die Wirkungen der Dielektrizitätskonstante auf die Kristallisation zu untersuchen.<sup>[258, 406-411]</sup> Superparamagnetische Partikel konnten erfolgreich sowohl aus wässrigen Dispersionen als auch aus verschiedenen polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln kristallisiert werden.<sup>[255, 258, 407, 408, 412]</sup> Trotz der großen Vielfalt an Arbeiten, die sich mit der Organisation von magnetischen Partikeln befassen, gibt es nur wenige Studien, die den Mechanismus der Kristallisation und die möglichen Strukturen genauer beleuchten.<sup>[205, 253]</sup> Beispielsweise wurde auf der Basis von Simulationen versucht, diese Frage zu beantworten.<sup>[413, 414]</sup> Experimentell konnte gezeigt werden, dass sich die Partikel bei schwachen Magnetfeldern zu 1D-Ketten organisieren, die sich mit zunehmender Stärke und Gradienten des Magnetfelds zunächst zu 2D-Strukturen und schließlich zu 3D-Strukturen zusammenlagern.<sup>[205, 258, 415, 416]</sup> In einer aktuellen Studie konnte die exakte Kristallstruktur und die Veränderung der kristallinen Phasen mit der Stärke des Magnetfelds durch *in situ*-Analysen aufgeklärt werden.<sup>[259]</sup> Es stellte sich heraus, dass sich die Partikel in Gegenwart eines magnetischen Feldes in einer bct-Struktur organisieren und nach dem Ausschalten des Feldes einen Phasenübergang zu einer rcp-Struktur durchlaufen. Die magnetisch-induzierte Organisation hat gegenüber allen anderen Organisationsverfahren mehrere Vorteile.<sup>[253]</sup> Durch die Möglichkeit der räumlichen Modulation sowohl der magnetischen Feldstärke als auch des Gradienten können verschiedene kristalline Phasen sehr schnell aufgebaut und lokal mit unterschiedlichen Gitterabständen in hoher Auflösung festgelegt werden, was es ermöglicht, gemusterte Kolloidkristalle zu erzeugen.<sup>[205-207, 415, 417]</sup> In Kombination mit der Photopolymerisation einer Dispersion magnetischer Partikel in einem Monomer können schnell hochaufgelöste Muster in kolloidal-kristalline Filme geschrieben werden.<sup>[207, 208, 418-420]</sup>

#### 4.2.5. Organisation in Scherfeldern

Die scherinduzierte Ordnung ist eines der ältesten Organisationsverfahren und wurde über die letzten dreißig Jahre intensiv untersucht. Verschiedene Ansätze wie die stationäre oder oszillierende Scherung kolloidaler Dispersionen zwischen zwei Platten,<sup>[421-427]</sup> das mechanische Schütteln,<sup>[307]</sup> Schwingen oder Rotieren kolloidaler Dispersionen in einer Zelle sowie die strömungsinduzierte Scherung kolloidaler Dispersionen in Kapillaren oder auf rotierenden Platten,<sup>[428-435]</sup> wurden entwickelt und theoretisch beschrieben.<sup>[425, 436, 437]</sup> Je nach Art und Intensität der aufgetragenen Scherfelder, ermöglichen diese Methoden die Organisation der harten Kugeln zu fcc-, hcp- und rcp-Strukturen,<sup>[421, 422, 424]</sup> wobei die dichtestgepackten hexagonalen Schichten senkrecht zur Scherrichtung ausgerichtet sind. Durch die Scherung kolloidaler Partikel in einem flüssigen Dispersionsmedium werden bei niedrigen Scherraten und Volumenanteilen der Partikel zunächst Schnüre aus aneinandergereihten Partikeln generiert,<sup>[430]</sup> während mit zunehmendem Scherraten und Volumenanteil übereinander gleitende Schichten und letztendlich Kristallite aus gestapelten, dichtestgepackten Ebenen erzeugt werden.<sup>[424, 425]</sup> Bei übermäßiger Scherung wird die zuvor generierte Ordnung wieder aufgebrochen.<sup>[438, 439]</sup> In den meisten Fällen konnten nur mikrometerdünne und polykristalline Kolloidkristalle auf kleinen Flächen erzeugt werden, sodass diese Methoden weitgehend auf Studien zu scherinduzierten Ordnungsphänomenen und Phasenumwandlungen beschränkt waren. Der Grund hierfür mag darin liegen, dass die resultierende Ordnung stark von der Geometrie und den Oberflächenbeschaffenheit des Substrats abhängt und weil es schwierig ist gleichmäßige Scherkräfte über die gesamte Probe zu induzieren.<sup>[110]</sup> Herstellungstechniken in größerem Maßstab, basierend auf dem Partikelordnungsprinzip in Scherfeldern, sind jedoch auch schon für die Herstellung von großflächigen photonischen Kristallen eingesetzt worden.

Jeong *et al.* konnten beispielsweise hochgeordnete 2D-Monolagen durch das unidirektionale Reiben eines trockenen Partikelpulvers zwischen zwei Gummiplatten erzeugen.<sup>[440]</sup> Diese Methode ist sehr schnell und ermöglicht die Organisation sphärischer Partikel zu einkristallinen Monoschichten im cm-Bereich, sowohl auf ebenen als auch auf gekrümmten Substraten. Durch das Reiben rollen die Partikel entlang der Reiberichtung zusammen und bilden eine Monodomäne. Der Grad der Ordnung hängt dabei entscheidend von der Haftung des Substrats, dem aufgewendeten Druck sowie der Partikelgröße ab.

Sawada *et al.* berichteten von einer Methode zur Herstellung von zentimetergroßen, rissfreien Kolloidkristallen, die in eine Gelmatrix eingebettet waren.<sup>[441]</sup> Sie organisierten dazu eine wässrige Dispersion von geladenen PS-Partikeln durch strömungsinduzierte Scherung in einer flachen Strömungszelle zu 3D-Einkristallen. Die so hergestellten Kristalle wurden anschließend durch die Photopolymerisation von Gelierungsreagenzien (Monomer, Vernetzer, Initiator) verfestigt, die der wässrigen Dispersion bereits vor der Organisation zugesetzt wurden. Der erhaltene, freistehende Gelfilm enthielt nach der Polymerisation einen locker gepackten Kolloidkristall und außerdem große Mengen an Wasser. Da der Kristall in der Gelmatrix fixiert war, konnten sie den Gelfilm anschließend unter Erhalt der kolloidal-kristallinen Struktur trocknen, wobei das Hydrogel homogen schrumpfte und der Film in einen dichtestgepackten, trockenen und rissfreien Film umgewandelt werden konnte.

Jiang *et al.* haben eine interessante Methode beschrieben, um kolloidale Kristalle durch Schleuderbeschichtung herzustellen.<sup>[442]</sup> Dieses Verfahren ermöglicht den schnellen Aufbau von kolloidal-kristallinen Schichten auf großen Flächen (Wafergröße) innerhalb weniger Minuten. SiO<sub>2</sub>-Partikel wurden in einer nichtflüchtigen Lösung von Monomeren und Initiatoren dispergiert. Die viskose Dispersion wurde dann auf einem Wafer aufgetragen. Beim anschließenden Schleudern strömte das Material durch die auftretenden Fliehkräfte radial nach außen, wobei es durch die Scherkräfte schichtweise kristallisierte.<sup>[443]</sup> Danach wurde das Monomere photopolymerisiert, um die kolloidalen Kristalle zu stabilisieren. Mit diesem Verfahren konnten geordnete und rissfreie kolloidal-kristalline Filme mit Dicken im µm-Bereich erzeugt werden. Durch das anschließende Entfernen, entweder der SiO<sub>2</sub>-Partikeln oder der Polymermatrix, konnten die Kolloidkristalle außerdem in Inversopale oder poröse Schichten umgewandelt werden. Die Methode wurde später von Míguez *et al.* erweitert.<sup>[444]</sup> Sie verwendeten Polymerpartikel, die in flüchtigen Dispersionsmedien dispergiert waren, womit es ihnen gelang, die Dicke der kolloidal-kristallinen Schichten gezielt einzustellen.

---

## 5. Aufgabenstellung

---

In den vorangegangenen Kapiteln wurde das große Potential von Stimuli-responsiven photonischen Kristallen für vielseitige technologische Anwendungsbereiche aufgezeigt. Ein hervorragendes Beispiel hierfür sind synthetische Opale und Inversopale auf Polymerbasis, die durch Selbstorganisation von monodispersen kolloidalen Partikeln eine hohe dreidimensionale Ordnung erreichen können und zudem durch ihre photonische Bandlücke faszinierende optische Eigenschaften besitzen. Obwohl diese Materialien Gegenstand intensiver Forschung sind und ihr enormes Potential für Anwendungen in der Sensorik und Optoelektronik bereits demonstriert werden konnte, besteht weiterhin großer Forschungsbedarf, um solche intelligenten Materialien mit neuartigen reversiblen Mechano-, Photo- und Chemo-responsiven Eigenschaften auszustatten und für verschiedene potentielle Anwendungen maßzuschneidern.

Ziel dieser Arbeit ist vor diesem Hintergrund die Entwicklung von intelligenten, polymerbasierten Opal- und Inversopalfilmen für zukünftige Anwendungen als Dekorfolien, Sensormaterialien oder als potentielle Materialien mit neuen Sicherheitsmerkmalen, deren optische Eigenschaften durch verschiedene externe Stimuli effizient und vollständig reversibel geschaltet werden können. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Opalstruktur aus neuartigen Stimuli-responsiven Kern-Zwischenschicht-Schale(CIS)-Partikeln, bestehend aus einem harten Kern und einer aufschmelzbaren und verfilmbaren Polymerschale, aufgebaut werden, die nach anschließender Organisation in der Schmelze der Polymerschalen den direkten Zugang zu Stimuli-responsiven Polymer-Opalfilmen ermöglichen. Die Organisation solcher CIS-Partikel in der Schmelze hat zwei entscheidende Vorteile: Zum einen liefert diese Methode in einem einzigen Schritt kolloidale photonische Kristalle, die in eine Matrix der verfilmbaren Polymerschalen eingebettet sind. Zum anderen können sowohl die Kerne als auch die Schalen der CIS-Partikel aus Stimuli-responsiven Polymeren aufgebaut werden, sodass Opalfilme mit räumlich begrenzten und gezielt adressierbaren Domänen entstehen.

Das wichtigste Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, Synthesestrategien für funktionelle monodisperse Polymerpartikel mit einer internen CIS-Partikelarchitektur zu entwickeln, mit der funktionelle Monomere sowohl in die Kerne als auch in die Schalen der CIS-Partikel eingebaut werden können. Darüber hinaus sollen auch Multischalen-Partikel mit kombinierten Stimuli-responsiven Eigenschaften hergestellt werden können. Neben der variablen Stimuli-responsiven Eigenschaften der CIS-Partikel soll insbesondere die Zusammensetzung der Partikel über die Anteile von Kern und Schale(n) gezielt variiert werden, um ein Optimum sowohl für die anschließende Organisation der Partikel als auch für die optischen Eigenschaften der resultierenden Opalfilme auszuloten. Im nächsten Teil der Arbeit soll gezielt darauf hingearbeitet werden, dass der harte Kern der CIS-Partikel durch anorganische Materialien ersetzt werden kann. Der Einsatz von hybriden Partikelsysteme soll gegenüber reinen Polymerpartikeln einen wesentlichen Vorteil bieten: Nach der Organisation solcher hybriden CIS-Partikel ist zu erwarten, dass die anorganischen Kerne nachträglich aus den Filmen entfernt werden können, sodass auch Stimuli-responsive Inversopalfilme mit deutlich besseren optischen Eigenschaften hergestellt werden können.

Ein entscheidender Nachteil von polymerbasierten Opal- und Inversopalfilmen ist bislang, dass sie nach ihrer Herstellung nicht chemisch und mechanisch robust sind. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, eine möglichst effiziente Vernetzungsstrategie zu entwickeln, die den Zugang zu stabilen und freitragenden Polymerfilmen ermöglicht. Die Idee dabei ist, die Polymermatrix der Filme nach ihrer Herstellung mit chemischen Vernetzungspunkten zu versehen und zu stabilisieren, damit die Filme auch unter großer chemischer und mechanischer Belastung ihre strukturelle Ordnung aufrechterhalten, aber auch neue, für die Optik spannende Eigenschaften generiert werden können. Die Vernetzungsstrategie muss dabei so gewählt werden, dass die Vernetzung nicht unter den Bedingungen der Partikelorganisation in der Schmelze abläuft, aber nachträglich sehr leicht aktiviert werden kann. Hierfür sind systematisch verschiedene Synthese- und Vernetzungsstrategien zu entwickeln und hinsichtlich der finalen optischen Eigenschaften der Opalfilme zu bewerten.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht darin, die zuvor entwickelten Stimuli-responsiven Strukturen auf Basis der erarbeiteten Vernetzungsstrategie vollständig reversibel verformbar zu gestalten, um zu überprüfen, ob die einzelnen Stimuli auch unter mechanischer Belastung analog nutzbar sind und ob eventuell Filme mit kombinierten multi-Stimuli-responsiven Eigenschaften generiert werden können. Die nachträgliche Vernetzung soll deshalb nicht nur die Stabilität der Filme gewährleisten, sondern auch

---

den Zugang zu mechanochromen Opal- und Inversopalfilmen ermöglichen. Mechanischer Stress als externer Stimulus soll dabei entweder eine kontrollierte Deformation des Kristallgitters oder eine gezielte Verformung der sphärischen Partikel hervorrufen. Die optischen Eigenschaften der Stimuli-responsiven Opal- und Inversopalfilmen sollen somit zusätzlich durch mechanische Be- und Entlastung reversibel geschaltet werden können.

Weiterhin sollen diese Materialien mit elektronenmikroskopischen, spektroskopischen und rheologischen Methoden charakterisiert und die optischen, mechanischen und mechano-optischen Eigenschaften der so geschaffenen Materialien mit Hinblick auf deren Anwendungspotential ausführlich studiert werden.

Die Grundvoraussetzung für die breite Anwendung solcher Stimuli-responsiven Opal- und Inversopalfilme im Bereich der optischen Sensorik, Sicherheitsmerkmale und Optoelektronik ist jedoch eine praktikable Verarbeitungstechnologie, mit der praxistaugliche Filme großflächig, schnell und effizient hergestellt werden können. Im Wesentlichen müssen hierfür industrietaugliche Synthese- und Verarbeitungsverfahren, von der Synthese und Aufarbeitung der Polymerpartikel, über die Organisation zu Opalfilmen bis hin zur nachträglichen Stabilisierung der Filme, entwickelt werden. Ein Teilaspekt dieser Arbeit liegt deshalb in der Entwicklung eines skalierbaren Syntheseverfahrens für submikroskopische Polymerpartikel mit dem Hauptaugenmerk auf dem Scale-Up der Synthesen und der Variation der Polymerzusammensetzung mit optimierten Rezepturen, die verlässlich reproduzierbare Produkte liefern. Ein weiterer Teilaspekt dieser Arbeit ist die Entwicklung eines kontinuierlichen Herstellungsverfahrens, mit dem polymere und hybride CIS-Partikel zu homogenen Opalfilmen mit minimalen Defekten auf der Kilometerlängenskala verarbeitet werden können. Dabei soll den hohen Anforderungen an zukünftige Anwendungen genügt werden, dass möglichst defektfreie, großflächige Opalfilme mit hochgeordneten Kristalldomänen entstehen. Die erarbeitete Vernetzungsstrategie soll sich außerdem in das kontinuierliche Herstellungsverfahren für Polymer-Opalfilme integrieren lassen.

Der Hauptteil dieser Arbeit, der sich mit den Stimuli-responsiven Opal- und Inversopalfilmen beschäftigt, wird als kumulativer Teil in Kapitel 7 dargestellt. Der umfangreiche Teil zur Verarbeitungstechnologie wird nun im Folgenden präsentiert, auch wenn dieser der Chronologie der Arbeit eigentlich nachzuschalten ist.



## 6. Verarbeitungstechnologie zur Herstellung von Polymer-Opalfilmen

Einen Durchbruch im Hinblick auf die praxisnahe Fertigung stellt das am Deutschen Kunststoff-Institut (DKI, Darmstadt) entwickelte Verfahren dar, mit dem großflächige und rissfreie Filme in einem schnellen und industrietauglichen Prozess aus einer Polymerschmelze hergestellt werden können.<sup>[119, 232-234]</sup> Das Verfahren basiert auf submikroskopischen Polymerpartikeln mit einer internen Kern-Zwischenschicht-Schale-Architektur (englisch: core-interlayer-shell, CIS), die in mehrstufiger Emulsionspolymerisation hergestellt werden. In vorangegangenen Arbeiten wurde meist die Architektur in Abbildung 12 synthetisiert.<sup>[119, 232-234]</sup> Die CIS-Partikel bestehen aus einem Kern (englisch: core, C) aus Polystyrol (PS), einer Zwischenschicht (englisch: interlayer, I) aus Poly(methylmethacrylat-co-allylmethacrylat) (P(MMA-co-ALMA)) und einer Schale (englisch: shell, S) aus Polyethylacrylat (PEA). Das Zentrum dieser PS@PMMA@PEA CIS-Partikel, mit dem Kern und der Zwischenschicht, ist hart und vernetzt, die Schale aber weich und fließfähig. Die linearen Ketten der Schale sind teils frei und teils auf die Zwischenschicht gepfropft, wobei ALMA als Pfropfanker dient.

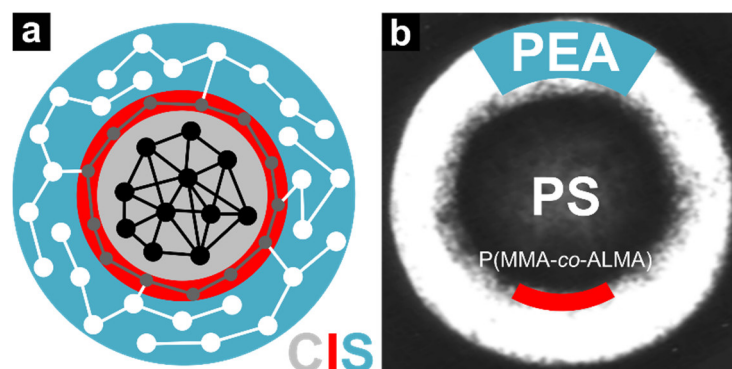


Abbildung 12: a) Schema und b) TEM-Aufnahme eines PS@PMMA@PEA Partikels mit einer Kern-Zwischenschicht-Schale (CIS)-Architektur, aufgebaut aus einem PS-Kern (englisch: core, C), einer P(MMA-co-ALMA)-Zwischenschicht (englisch: interlayer, I) und einer PEA-Schale (englisch: shell, S).

Das Vorläufermaterial fällt nach dem Abtrennen aus der wässrigen Dispersion wegen der PEA-Schale als weiße, klebrige Masse an. Aus dieser Masse aus hart-weichen CIS-Partikeln können anschließend mit polymerüblichen Verarbeitungsverfahren in einem einfachen Schmelzscher-Prozess elastische Opalfilme und -körper gefertigt werden. In den letzten Jahren wurden mehrere Methoden für die Verarbeitung der CIS-Partikel in der Schmelze entwickelt. Die früheste Methode, die jedoch immer noch Anwendung findet, ist ein Pressverfahren, bei dem das Vorläufermaterial nach der Homogenisierung im Extruder durch mechanische Kompression zwischen zwei beheizten Pressplatten zu Scheiben gepresst wird.<sup>[119, 232-234, 445-449]</sup> Diese Methode ist sehr schnell und leicht realisierbar, jedoch konnte sie bisher nur satzweise betrieben werden, weshalb die Abmessungen der Filme zum einen durch die Größe der Pressplatten und zum anderen durch die verfügbaren Prozessbedingungen wie Druck und Temperatur beschränkt sind. Mit dieser Methode können deshalb nur Proben in Scheibenform mit einem Durchmesser von weniger als 30 cm im Durchmesser und einer Dicke über 100 µm hergestellt werden. Bei der von den Pressplatten ausgehenden Kristallisation verbleibt außerdem im Inneren der Filme ein teilweise ungeordneter Bereich, der etwa 1/3 der Filmdicke umfasst. Auch die Verarbeitung des Opalpolymeren mit dem Spritzgussverfahren sowie das Hinterspritzen oder Laminieren von Opalfolien mit anderen Polymeren wurde erfolgreich erprobt.<sup>[119]</sup> Das Pressen konnte später durch ein Walzverfahren ersetzt werden.<sup>[450]</sup> Das Polymer wird hierbei zunächst durch eine Schlitzdüse extrudiert und das Extrudat anschließend in einem zweiten Schritt mit einer beheizten Walze zu Bändern ausgewalzt. Mit diesem Verfahren gelingt es, meterlange Filme mit Dicken von 10 µm bis etwa 2 mm herzustellen, allerdings ist die kristalline Ordnung nach dem Walzen immer noch ungenügend und die Filme zeigen deshalb nur schwache Reflexionsfarben. Zur weiteren Verbesserung der Ordnung der gewalzten Filme wurde in einer Vorgängerarbeit bereits ein abschließender Verarbeitungsschritt eingeführt, bei dem die dünnen Filme über einen beheizten Schweißspiegel, eine sogenannte „Heiße Kante“, nachgestreckt wurden.<sup>[450-452]</sup> Basierend auf dieser

„Edge-Induced Rotational Shearing“ (EIRS)-Technik konnten die optischen Eigenschaften der Filme enorm verbessert werden, jedoch ist auch dieser Verarbeitungsschritt für einen kontinuierlichen Prozess ungeeignet. Aufgrund der Weichheit der elastomeren Matrix flossen die Filme außerdem bei erhöhten Temperaturen oder unter mechanischer Belastung, verloren dabei ihre kolloidal-kristalline Ordnung und somit ihre exzellenten optischen Eigenschaften. Für die industrielle Umsetzung des Schmelzscher-Verfahrens mussten also sowohl eine effiziente und kontinuierliche Verarbeitungstechnologie für qualitativ hochwertige Opalfilme entwickelt als auch Synthese- und Aufbereitungsverfahren im Kilogrammmaßstab sowie die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und Anpassung an verschiedene Verwendungszwecke durch Variation der Polymerzusammensetzung oder nachträgliche Vernetzung der Filme erarbeitet werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit verfolgte Strategie zur kontinuierlichen Herstellung von elastomeren Polymer-Opalfilmen im industriellen Maßstab wird in diesem Kapitel vorgestellt und die optischen, mechanischen und mechano-optischen Eigenschaften der hergestellten Filme bewertet. Die Verarbeitungstechnologie umfasst vier grundlegende Verfahrensschritte:

- Synthese von Polymerpartikeln mit einer internen CIS-Partikelarchitektur
- Kontinuierliche Schmelzscher-Organisation der Partikel durch Walzen
- Verbesserung der strukturellen Ordnung durch nachträgliche Scherung
- Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch nachträgliche Vernetzung

Die aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte werden im Folgenden im Detail beschrieben, mit dem Schwerpunkt der Entwicklung eines kontinuierlichen Herstellungsverfahrens für elastomere Polymer-Opalfilme. Der erste Schritt des Verfahrens wurde in verschiedenen Arbeiten bereits im Detail beschrieben und diskutiert.<sup>[119, 232, 233, 448]</sup> Das Hauptaugenmerk liegt deshalb auf dem Scale-Up der Synthesen und der Variation der Polymerzusammensetzung mit optimierten Rezepturen, die verlässlich reproduzierbare Produkte liefern. Die darauffolgenden Verfahrensschritte sind Bestandteil dieser und einer von Dr. Qibin Zhao an der University of Cambridge kürzlich eingereichten Arbeit,<sup>[453]</sup> die in enger Zusammenarbeit mit unseren Projektpartner erarbeitet und in einer Patentschrift niedergelegt wurden.<sup>[454]</sup>

## 6.1. Partikelsynthese

Für die Synthese von kolloidalen Partikel-Systemen auf Polymerbasis, in dem für photonische Anwendungen interessanten Größenbereich von 50-1000 nm, ist die Emulsionspolymerisation die Methode der Wahl, mit der monodisperse und submikroskopische Polymerpartikel mit einer definierten internen Partikelarchitektur generiert werden können.<sup>[221, 222, 225]</sup> Die CIS-Partikel aus Abbildung 12 werden deshalb durch Emulsionspolymerisation hergestellt, die somit eine Schlüsselrolle in der Erzeugung von Opalfilmen darstellt. Die Emulsionspolymerisation ist ein radikalisches Polymerisationsverfahren in heterogener Phase, bei der Monomere in Wasser dispergiert und anschließend mit einem wasserlöslichen Initiator radikalisch polymerisiert werden.<sup>[220]</sup> In den meisten Fällen, jedoch nicht immer, werden Emulgatoren eingesetzt. Nach erfolgreicher Polymerisation der Monomere liegt eine Dispersion von submikroskopischen Polymerpartikeln in Wasser vor, die als sogenannter *Latex* bezeichnet wird. Zur Stabilisierung der Polymerpartikel werden dem Latex häufig amphiphile Schutzkolloide oder Tenside zugesetzt.<sup>[222, 224]</sup> Diese meist hochmolekularen Verbindungen lagern sich an der Oberfläche der Polymerpartikel an, wodurch die Partikel vom Dispersionsmedium benetzt werden und darin fein verteilt vorliegen. Durch diese Form der Partikelstabilisierung können wässrige Partikeldispersionen mit einem Feststoffgehalt mit bis zu 70 wt% des Polymeren realisiert werden. Im Standardverfahren der Emulsionspolymerisation werden sowohl ionische Tenside wie beispielsweise anionisches Natriumdodecylsulfat (SDS) oder kationisches Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (HTC), als auch nichtionische Tenside wie amphiphile Oligomere, Pfpf- und Blockcopolymere eingesetzt. Werden ionische Tenside verwendet, ist die Oberfläche der Partikel so belegt, dass alle Partikel gleichsinnige Ladungen tragen. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der Polymerpartikel in dem polaren, wässrigen Medium wird deren Aggregation ef-

ektiv unterdrückt. Im Gegenzug kann das Polymer aus der wässrigen Dispersion durch Zusatz von Elektrolyten oder unpolaren Lösungsmitteln oder durch Verdampfen des Wassers sehr einfach isoliert werden. Die Emulsionspolymerisation ist aufgrund der guten Abfuhr der Reaktionswärme über das Wasser und der geringen Viskosität der Latices, auch bei hohen Umsätzen, Molekulargewichten und Feststoffgehalten, nicht auf aufwändige und anspruchsvolle verfahrenstechnischen Anlagen angewiesen und kann deshalb in beliebig großem Maßstab durchgeführt werden. Der wichtigste verfahrenstechnische Vorteil ist jedoch, dass sich mit der Emulsionspolymerisation in sehr kurzer Zeit hohe Molekulargewichte des Polymeren erzielen lassen. Der für diese Arbeit entscheidende Vorteil ist aber, dass mit der Emulsionspolymerisation Partikel von fast perfekter Kugelgestalt mit enger Größenverteilung hergestellt werden können, die bei ausreichender Monodispersität in einer dichtesten Kugelpackung kristallisieren. Sowohl die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit als auch die Bildung von monodispersen Polymerpartikeln ist dem speziellen Mechanismus der Emulsionspolymerisation geschuldet. Der Mechanismus und die spezielle Kinetik der Emulsionspolymerisation wurden in Vorgängerarbeiten bereits ausführlich beschrieben und diskutiert,<sup>[118, 119]</sup> jedoch werden die entscheidenden Schritte wegen der immensen Wichtigkeit für die vorliegenden Arbeit im Folgenden kurz erläutert.

Die Emulsionspolymerisation verläuft nach den grundlegenden Arbeiten von Fikentscher und Harkins in drei zeitlich voneinander abgegrenzten Stadien, der Nukleationsphase, der Wachstumsphase und der Verarmungsphase.<sup>[455-458]</sup> Auf diesem dreistufigen Mechanismus basiert auch die kinetische Theorie der Emulsionspolymerisation, die sich nach dem Modell der mizellaren Nukleierung von Smith und Ewart beschreiben lässt.<sup>[459, 460]</sup> Dieses Modell wurde später von Fitch und Tsai erweitert,<sup>[461, 462]</sup> die berücksichtigten, dass neben dem Start der Polymerisation in den Mizellen (heterogen Nukleation) auch Ketten im Wasser gestartet werden (homogene Nukleation).<sup>[118]</sup> In verschiedenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Emulsionspolymerisation, insbesondere bei (Meth-)Acrylatmonomeren, die auch in dieser Arbeit bevorzugt eingesetzt werden, im Wesentlichen nach dem Mechanismus der homogenen Nukleierung verläuft.<sup>[463]</sup> Dabei spielen sowohl die Teilchenbildungsphase und die Wachstumsphase als auch die Verarmungsphase für diese Arbeit eine entscheidende Rolle: Die Erste ist entscheidend für die Einstellung der Partikelgröße durch Emulgatoren und Initiatoren, die Zweite für die Monodispersität der gebildeten Partikel und die Dritte für den Aufbau der internen CIS-Partikelarchitektur.

Das qualitative Modell des homogenen Nukleationsmechanismus nach Fitch und Tsai beschreibt eine Emulsionspolymerisation in einem Reaktionsgemisch aus Wasser, einem etwas wasserlöslichen Monomer, einem Emulgator und einem wasserlöslichen Initiator.<sup>[461]</sup> Die Emulgatormoleküle lagern sich in Wasser ab einer bestimmten Konzentration (kritische Mizellbildungskonzentration) zu sphärischen Mizellen zusammen. Außer diesen leeren Mizellen besteht das System aber auch aus dispergierten Monomertropfchen, deren Oberfläche mit Emulgatormoleküle bedeckt sind, wodurch diese stabilisiert werden und eine Koaleszenz verhindert wird. Der Initiator zerfällt in der wässrigen Phase durch Thermolyse oder eine Redoxreaktion, wodurch Radikale entstehen, die die Polymerisation von in der wässrigen Phase gelöstem Monomer starten. Durch die anschließende Polymerisation wachsen Oligomerradikale heran, die dann beim Erreichen einer kritischen Kettenlänge wasserunlöslich werden. Das Wachstum bricht deshalb ab und die wasserunlöslichen Oligomere fallen als primäre Partikel aus, die von Emulgatormolekülen der leeren Mizellen stabilisiert werden. Allerdings kann auch bei gut wasserlöslichen Monomeren der mizellare Mechanismus nach Fikentscher und Harkins nicht vollständig ausgeschlossen werden. Der Verlauf der Emulsionspolymerisation hängt sehr stark von verschiedenen Parameter wie beispielsweise der Hydrophilie der Monomere und der Art und Konzentration des Initiators ab. Weiterführende Studien von Gilbert und Hansen deuten darauf hin,<sup>[464, 465]</sup> dass die Emulsionspolymerisation häufig nach einem kombinierten mizellaren und homogenen Nukleationsmechanismus verläuft. In beiden Fällen entstehen jedoch nach der Initiierung in einem kurzen Stadium Keime, die sich dann in einem langen Wachstumsstadium vergrößern.

Durch die Diffusion von Monomermoleküle aus den Monomertropfen durch die wässrige Phase zu den polymerisierenden Keimen vergrößern sich die Polymerpartikel kontinuierlich durch Aufnahme und Polymerisation der Monomermoleküle. Gleichzeitig lösen sich leere Mizellen auf, um die wachsende Oberfläche der polymerisierenden Partikel mit nachgelieferten Emulgatormolekülen zu stabilisieren. Im Laufe der Nukleationsphase steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit stark an, da immer mehr Oligomere

gebildet werden, die nach ihrem Ausfallen von Emulgatormolekülen der leeren Mizellen stabilisiert werden. Die Nukleationsphase ist abgeschlossen sobald alle leeren Mizellen im System verbraucht sind. Am Ende der Nukleationsphase ist somit die Anzahl der Partikel festgelegt, da in der daran anschließenden Partikelwachstumsphase keine neuen Latexpartikel mehr gebildet werden können. Die Anzahl der gebildeten Teilchen  $N$  und somit die Endpartikelgröße  $D$  nach vollständiger Polymerisation aller Monomere kann also bereits im Startschritt über die Initiator ( $I$ )- und Emulgatorkonzentration ( $E$ ) gezielt gesteuert werden (Gleichung 8).<sup>[466]</sup>

$$D \propto N \propto [E]^{\frac{3}{5}}[I]^{\frac{2}{5}} \quad \text{Gleichung 8}$$

Die daran anschließende Wachstumsphase ist durch Diffusion von weiteren Monomermolekülen von den Monomertröpfchen zu den Latexteilchen gekennzeichnet. Die Monomerkonzentration bleibt dabei in den Latexpartikeln konstant, da sich in den Partikeln ein Gleichgewicht zwischen dem osmotischen Quelldruck und der Grenzflächenspannung einstellt. Aufgrund der stationären Bedingungen und der damit verbundenen konstanten Polymerisationsgeschwindigkeit in der Wachstumsphase wachsen alle Latexpartikel gleichmäßig. Wegen der zeitlichen Unterschiede des Starts der Polymerisation in der Nukleationsphase bleiben jedoch geringe Abweichungen der Partikelgrößen zunächst erhalten. Da das Volumen  $V$  der Partikel mit der Reaktionszeit  $t$  linear zunimmt, der Partikeldurchmesser  $D$  aber nur proportional zur dritten Wurzel von  $t$  wächst, gleichen sich die Unterschiede der Partikeldurchmesser nach längerer Reaktionsdauer immer weiter aus. Die Partikelgrößenverteilung kann durch eine Gaußverteilungsfunktion beschrieben werden, die mit zunehmender Reaktionsdauer immer schmäler wird und für unendliche Reaktionszeiten formal in eine Dirac-Delta-Funktion übergeht.<sup>[222, 467]</sup> Das Partikelwachstum ist deshalb wie bei allen kolloidalen Polymerisationen mit einem kurzen Nukleierungs- und einem langen Wachstumsstadium äußerst homogen: Die Partikel werden mit zunehmender Reaktionsdauer immer einheitlicher.<sup>[223]</sup> Während der abschließenden Verarmungsphase reagiert das in den gequollenen Latexpartikeln und in der wässrigen Phase vorhandene Restmonomer ab, wobei die Polymerisationsgeschwindigkeit wegen der sinkenden Monomerkonzentration stetig abnimmt. Die Reaktion ist beendet sobald das gesamte Restmonomer aufgebraucht ist. Der Durchmesser der Polymerpartikel liegt am Ende der Polymerisation etwa zwischen 50 nm und 500 nm und wird nach Gleichung 8 maßgeblich durch die Emulgator- und Initiatorkonzentration in der Teilchenbildungsphase bestimmt. Die Monodispersität der gebildeten Partikel ist jedoch durch die endliche Reaktionsdauer beschränkt.

Die bisherigen Betrachtungen basieren jedoch auf dem sogenannten Batch-Verfahren, bei dem alle Edukte im Reaktor vorgelegt werden und dort bis zum Ende der Polymerisation verbleiben. Da bei diesem Verfahren die Wachstumsphase limitiert ist, konnten mit diesem Verfahren monodisperse Produkte bisher nur mit Durchmessern von 100-500 nm erzeugt werden. In der Industrie werden Partikeldispersionen aber überwiegend mit semikontinuierlichen Verfahren hergestellt, bei denen von Saatpartikeln gestartet und das Partikelwachstum durch kontinuierliche Monomerzugabe bis zur gewünschten Partikelgröße verlängert wird.<sup>[222]</sup> Entscheidend für den Erfolg der semikontinuierlichen Prozessführung ist, dass die Geschwindigkeit der Zudosierung langsamer erfolgt als die Geschwindigkeit der Polymerisation, also im Idealfall während der Verarmungsphase der Polymerisation, sodass die zudosierten Monomere sofort polymerisiert („starved-feed“-Prozess). Erfolgt die Dosierung während der Verarmungsphase hinreichend langsam, wird das Monomer immer sofort verbraucht ohne dass das System mit Monomer gesättigt wird. Die Partikel wachsen somit kontinuierlich heran. Werden Monomergemische zudosiert, stimmen deshalb die Zusammensetzung des Monomergemisches und die Zusammensetzung der Copolymere der gebildeten Partikel immer exakt überein. Durch dieses Vorgehen diffundiert das Monomer kaum in die Partikel, sondern reagiert oberflächennah ab, sodass die Partikel schichtweise wachsen.<sup>[118]</sup> Durch die Verlängerung der Wachstumsphase werden mit diesem Verfahren deshalb äußerst monodisperse Produkte erhalten.

Die Synthese von Strukturlatexpartikeln mit einer großen Vielfalt verschiedener Morphologien ermöglicht die mehrstufige Emulsionspolymerisation, bei der durch die Zugabe von mindestens zwei verschiedenen Monomeren unterschiedliche interne Partikelarchitekturen realisiert werden können. Sind die aus dem jeweiligen Monomer gebildeten Polymere nicht miteinander mischbar, kommt es räumlich begrenzt auf

das Volumen des einzelnen Latexpartikels zur Phasenseparation. Mit der Emulsionspolymerisation können auf diese Weise optional unterschiedliche (Sub-)Strukturen erzielt werden.<sup>[226, 229, 230]</sup> Üblicherweise werden zunächst Partikel aus einem Monomer synthetisiert. Diese Partikel werden dann als Saat in einer zweiten Stufe eingesetzt, wobei ein zweites Monomeres zugegeben und polymerisiert wird.<sup>[226, 468]</sup> Die jeweilige Architektur der gebildeten Struktur-latexpartikel hängt dabei entscheidend von der Hydrophilie des Erst- und des Zweitpolymeren und von der Reaktionsführung ab. Ist das Zweitpolymere hydrophiler als das Erstpolymere ist beispielsweise eine Kern-Schale-Architektur thermodynamisch begünstigt, bei der das hydrophilere Polymere außen liegt und die Schale bildet.<sup>[118, 119]</sup> Eine mehrstufige Emulsionspolymerisation, bei der nach und nach immer hydrophilere Monomere zudosiert werden, ermöglicht somit den Aufbau der angestrebten CIS-Partikel aus Abbildung 12.

Im Folgenden wird zunächst die mehrstufige Synthesestrategie zu den PS@PMMA@PEA-CIS-Partikeln (Abbildung 12) kurz erläutert, bevor auf die gezielte Wahl der Monomere für die vorliegende Arbeit eingegangen wird. Das Vorläufermaterial aus Abbildung 12 muss nämlich bestimmte Anforderungen erfüllen, um die Kristallisation der Partikel in der Schmelze zu ermöglichen und kolloidal-kristalline Filme mit exzellenten optischen Eigenschaften zu erhalten:

- Die CIS-Partikel müssen einheitlich, mit monodisperser Partikelgrößenverteilung vorliegen
- Die Kerne und die Schalen müssen einen ausreichenden Brechungsindexkontrast aufweisen
- Die Kerne müssen in der Schmelze ihre Form beibehalten
- Die elastomeren Schalen müssen teilweise auf die Kerne gepfropft sein
- Die Schmelze der elastomeren Schalen muss ausreichende Fließeigenschaften aufweisen

Das Syntheseverfahren zu PS@PMMA@PEA CIS-Partikeln mit einem harten, vernetzten Kern aus PS ( $T_g = 105\text{ °C}$ ), einer vernetzten Zwischenschicht aus PMMA ( $T_g = 115\text{ °C}$ ) sowie einer elastomeren Schale aus PEA ( $T_g = -24\text{ °C}$ ) wurde bereits umfangreich untersucht.<sup>[119, 232, 448]</sup> Die stufenweise Synthese wurde bisher immer nach dem in Abbildung 13 dargestellten Prinzip einer mehrstufigen Saatemulsionspolymerisation unter „starved-feed“-Bedingungen durchgeführt.

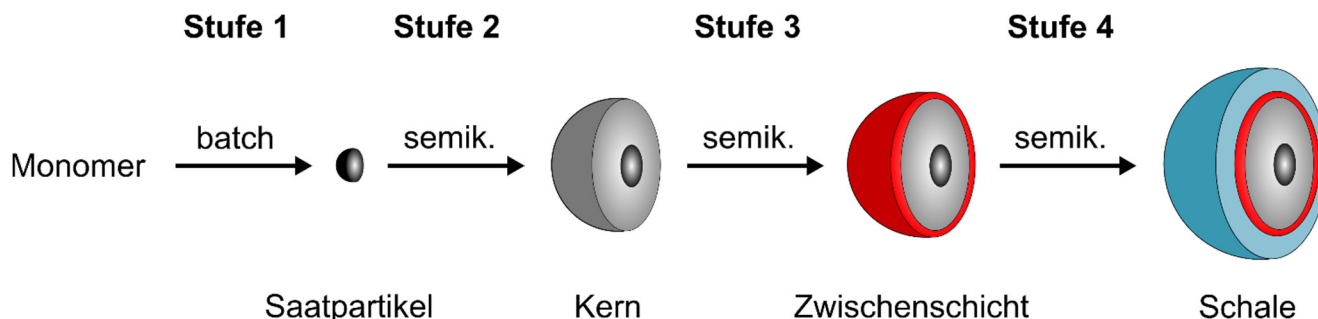


Abbildung 13: Schema der stufenweisen Synthese von hart-weichen CIS-Partikeln.

Im ersten Schritt werden in einem Batch-Verfahren hochvernetzte Saatpartikel aus S und Butandioldiacrylat (BDDA) mit Partikeldurchmessern von 10-100 nm synthetisiert (Stufe 1), die dann durch kontinuierliche Zugabe von weiterem Monomer bis zur gewünschten Kerngröße vergrößert werden können (Stufe 2). Die Vernetzung der PS-Kerne mit BDDA sorgt dafür, dass diese auch unter hoher thermisch-mechanischer Belastung ihre sphärische Form bewahren. Im Anschluss an die Synthese der Kerne, wird eine Zwischenschicht aus ALMA und MMA auf die harten Kerne aufpolymerisiert (Stufe 3). Die Zwischenschicht wird dabei durch das ALMA schwach vernetzt. Gleichzeitig wird ausgenutzt, dass die Allyl-Gruppe des ALMA langsamer reagiert als die Acryl-Gruppe, wodurch im nächsten Schritt die elastomere Schale aus EA aufgepfropft werden kann (Stufe 4). Die weiche Schale ermöglicht später eine Filmbildung über das Schmelzscher-Verfahren. Sowohl die Vernetzung von Kern und Zwischenschicht als auch die Einhaltung der „starved-feed“-Bedingungen sind hierbei entscheidend für die Bildung der CIS-Struktur: Nur dann wird die Quellung der Latexpartikel durch zudosierte Monomere effektiv unterdrückt, sodass die Zusammensetzung der Polymere von Kern, Zwischenschicht und Schale exakt den Monomerzuführungen entspricht. Kern- und das Schalepolymere unterscheiden sich außerdem im Brechungsindex



( $n_{PS} = 1.59$ ;  $n_{PEA} = 1.47$ ) und werden durch die Zwischenschicht scharf voneinander abgegrenzt (vgl. Abbildung 12). Für photonische Effekte ist eigentlich ein viel höherer Brechungsindexkontrast anzustreben, da die Reflektivität und somit die Intensität der Lichtreflexion stark vom Verhältnis der Brechungsindizes von Kern und Schale der CIS-Partikel abhängt (vgl. Kapitel 3.2). In Kapitel 6.5 wird sich jedoch herausstellen, dass die aus diesen Partikeln hergestellten Filme trotz des mäßigen Brechungsindexkontrastes von nur  $\Delta n = 0.12$  deutliche Reflexionsfarben zeigen.

Der erfolgreiche Aufbau von monodispersen Polymerpartikeln mit einer internen CIS-Partikelarchitektur kann im Allgemeinen mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht werden. Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen werden Proben der Partikeldispersionen nach den jeweiligen Stufen stark verdünnt und ein Tropfen der verdünnten Probe auf einem Träger aus mit Kohlenstoff beschichteten Kupfernetzen eingetrocknet (Niederschlagsprobe). Die TEM-Aufnahmen von Niederschlagsproben ermöglichen die äußere Form und die Größe der Partikel zu charakterisieren. Darüber hinaus können der Größenzuwachs der Partikel und die Partikelgrößenverteilung nach den einzelnen Stufen der Synthese quantifiziert werden. Hierfür werden die Durchmesser mehrere hundert Partikel vermessen und daraus der Mittelwert des Partikeldurchmessers  $D_{TEM}$  und die Standardabweichung  $\sigma$  des mittleren Partikeldurchmessers als Maß für die Partikelgrößenverteilung bestimmt. In der Literatur wird generell von monodispersen Partikeln gesprochen, wenn die Standardabweichung des mittleren Partikeldurchmessers unterhalb von  $\sigma \leq 5\%$  liegt. In Abbildung 14 werden TEM-Aufnahmen und Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse am Beispiel der vierstufigen Synthese von PS@PMMA@PEA CIS-Partikeln gezeigt.

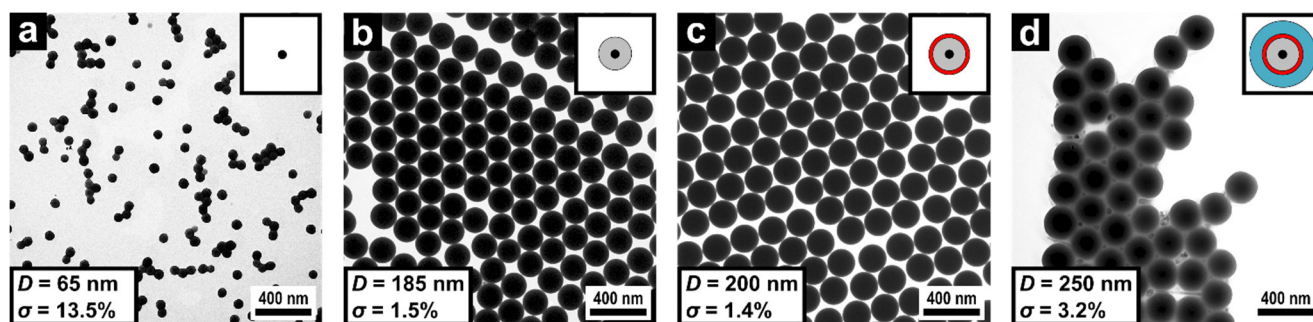


Abbildung 14: TEM-Aufnahmen von Produkten nach den jeweiligen Stufen der PS@PMMA@PEA CIS-Partikelsynthese: (a) Vernetzte P(S-co-BDDA) Saatpartikel, (b) vernetzte P(S-co-BDDA) Kerne, (c) Kerne mit P(MMA-co-ALMA) Zwischenschicht und (d) PS@PMMA@PEA CIS-Partikel. Angegeben sind der mittlere Partikeldurchmesser  $D$  und die Standardabweichung  $\sigma$ .

Wie auf den TEM-Aufnahmen in Abbildung 14a deutlich zu erkennen, werden in der ersten Stufe der Emulsionspolymerisation in einem Batch-Prozess relativ einheitliche PS-Saatpartikel mit wenigen zehn Nanometern im Durchmesser gebildet. Nach der ersten Stufe der Emulsionspolymerisation sind jedoch noch deutliche Abweichungen des Partikeldurchmessers auszumachen, was sich auch in der großen Standardabweichung des mittleren Partikeldurchmessers widerspiegelt. Durch die kontinuierliche Zugabe von weiterem Monomer in Stufe 2 gleichen sich die Unterschiede der Partikeldurchmesser jedoch nach längerer Reaktionsdauer immer weiter aus. Das gleichmäßige Wachstum der Partikel wird durch die TEM-Aufnahmen der fertigen PS-Kernpartikel in Abbildung 14b bestätigt: Nach Stufe 2 liegt der Wert der Standardabweichung unter der Grenze von  $\sigma = 5\%$  und die monodispersen, sphärischen PS-Kerne neigen bereits beim Eintrocknen zur kolloidalen Kristallisation unter Ausbildung von dichtest-gepackten hexagonalen Schichten. In Stufe 3 der Emulsionspolymerisation wird dann durch die kontinuierliche Zugabe von MMA und ALMA eine dünne Zwischenschicht aufgebaut. Wie die TEM-Aufnahme in Abbildung 14c belegt, wächst die PMMA Zwischenschicht gleichmäßig auf die Kerne auf, wodurch die Monodispersität weiter gesteigert wird. Nach Stufe 3 liegen äußerst einheitliche und kristallisierbare PS@PMMA Kern-Schale-Partikel vor. In der letzten Stufe (Stufe 4) wird auf diese Kern-Schale Partikel durch die kontinuierliche Zugabe des Schale-Monomers die PEA-Schale aufpolymerisiert. Wegen der vernetzten Kerne und der Zwischenschicht reichert sich das Monomer an der Oberfläche der Partikel an und wird durch freie Allyl-Gruppen auf die Partikel gepropft, sodass die Schalen nicht mehr abschwimmen können. Die TEM-Aufnahme der PEA-gepropften Partikel in Abbildung 14d zeigt eindeutig die

Bildung von CIS-Partikeln mit einer weichen, äußeren Schale, die bereits nach der Trocknung bei Raumtemperatur zur Filmbildung neigen. Während der Trocknung formieren sich die Partikel zu geordneten hexagonalen Schichten aus monodispersen PS@PMMA@PEA-CIS-Partikeln, was als qualitative Bestätigung der Monodispersität herangezogen werden kann. Der geringfügige Anstieg der Standardabweichung nach der letzten Stufe lässt sich auf die Schwierigkeiten beim Ausmessen der CIS-Partikel zurückführen, da die weichen PEA-Schalen beim Belichten mit dem Elektronenstrahl zerfließen und die Schalen deshalb nicht mehr scharf abgebildet werden können. Dennoch liegt die Standardabweichung der PS@PMMA@PEA-Partikel von  $\sigma = 3.2\%$  weit unter der Grenze von  $\sigma = 5\%$ .

Für die Synthese der PS@PMMA@PEA-Partikel mit der stufenweisen Saatemulsionspolymerisation nach Abbildung 13 wurden bereits optimale Rezepturen ausgearbeitet, die im 1L-Reaktor verlässlich reproduzierbare Produkte lieferten.<sup>[119]</sup> Auf Basis der CIS-Partikelarchitektur aus Abbildung 12 konnten durch eine Variation der Partikelgröße durchweg Opalfilme in allen Farben in sehr guter Qualität hergestellt werden. Bislang besitzen die Filme jedoch noch einen gravierenden Nachteil: Die Filme sind wegen der niedrigen Glasübergangstemperatur für PEA ( $T_g = -24^\circ\text{C}$ ) gummiartig weich und enorm klebrig, neigen zur Verschmutzung und bieten einen hohen Reibungswiderstand. Darüber hinaus zeigen die Filme in rheologischen Untersuchungen Eigenschaften einer hochzähen Flüssigkeit. Die Filme erfüllen deshalb nicht die Grundanforderungen an praxistaugliche Kunststofffolien, da sie sich bereits bei geringer mechanischer Belastung permanent verformen.

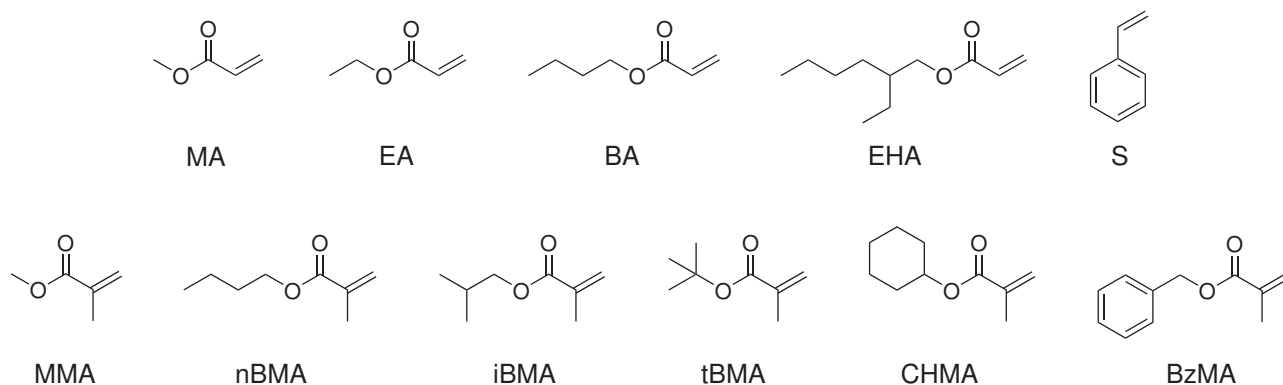
Um sowohl die Umsetzung des mehrstufigen Emulsionspolymerisationsverfahrens und der Schmelzorganisation in die industrielle Praxis zu demonstrieren als auch praxistaugliche Filme mit exzellenten optischen Eigenschaften zu generieren, mussten in der vorliegenden Arbeit die für praxistaugliche Opalfilme erforderlichen Synthese- und Verarbeitungsverfahren erarbeitet werden. Zunächst wird der bisher nicht systematisch bearbeiteten Frage nachgegangen, welche Monomere prinzipiell für den Aufbau der in Abbildung 12 dargestellten CIS-Partikelarchitektur, unter Berücksichtigung der zuvor beschriebenen Anforderungen an das Polymerisationsverfahren und an die Eigenschaften der Polymere, verwendet werden können. Hierfür sind insbesondere die Monomerklassen der Styrole, Acrylate und Methacrylate geeignet, die mit wasserlöslichen Initiatoren zu den entsprechenden Polymeren umgesetzt werden können. Einige der wichtigsten Monomere, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgreich getestet wurden, sind in Abbildung 15 mit abnehmender Hydrophilie von links nach rechts dargestellt. Bei der Auswahl der Monomere wurden folgende Kriterien berücksichtigt:

- Die Kerne müssen aus einem harten, vernetzten Polymer aufgebaut werden
- Die Schalen müssen aus einem weichen, elastomeren Polymer aufgebaut werden
- Kern- und Schalepolymer müssen einen ausreichenden Brechungsindexunterschied besitzen
- Die Zwischenschicht muss eine stabile Pfropfverbindung zwischen Kern und Schale ermöglichen
- Die Hydrophilie der Monomere muss von Kern über Zwischenschicht zur Schale steigen
- Eine hohe Reaktivität der Monomere ermöglicht eine optimale Raum-Zeit-Ausbeute

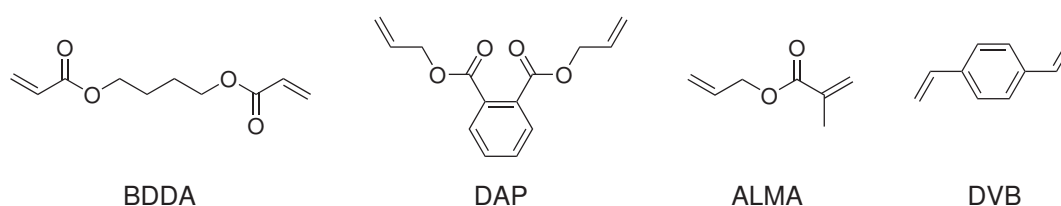
Als Basis für die Entwicklung eines geeigneten Syntheseverfahrens diente die in einer Vorgängerarbeit entwickelte mehrstufige Synthese von PS@PMMA@PEA-Partikeln aus entstabilisierten Monomeren nach dem in Abbildung 13 dargestellten Prinzip.<sup>[119]</sup> Um einen ausreichend hohen Brechungsindexkontrast zwischen Kern- und Schalepolymer zu erzielen, wurden die Kerne immer aus PS ( $n_{\text{PS}} = 1.59$ ) und die Schalen immer aus Polyacrylaten aufgebaut. Durch den gezielten Einbau von Anteilen an PMMA ( $n_{\text{PMMA}} = 1.49$ ) in die PS-Kerne konnte der Brechungsindex jedoch auch variiert werden.<sup>[119]</sup> Sowohl aus reinem PS als auch aus reinem PMMA und allen Mischungen daraus, konnten harte Kerne hergestellt werden, die zusätzlich mit 10 wt% der in Abbildung 15 dargestellten Vernetzern vernetzt wurden. Zur Vernetzung der Kerne bewährte sich insbesondere das BDDB, da es in der Emulsionspolymerisation sehr reaktiv ist und mit Styrol und MMA leicht copolymerisiert werden kann. Als Schalepolymere wurden die in Abbildung 15 dargestellten Acrylatmonomere (MA, EA, BA, EHA) gewählt, weil ihre Polymere mit einer Glasübergangstemperatur von  $T_g = 10^\circ\text{C}$  (MA) bis hin zu  $T_g = -50^\circ\text{C}$  (EHA) weiche Elastomere darstellen, die die erforderliche Verfilmbarkeit der CIS-Partikel sichern. Auf der Basis aller ausgewählter Acrylatmonomere konnten verfilmbare CIS-Partikel hergestellt werden, jedoch mit dem bereits angesprochenen Nachteil, dass die daraus hergestellten Filme, bis auf reines PMA, wegen der niedrigen Glasübergangstemperaturen

klebrig waren. Nach Vorversuchen zum Verfilmen wurde deshalb die Glas-temperatur der Schale durch den Einbau von Methacrylaten (Abbildung 15) erhöht. Erfolgreich konnten CIS-Partikel aus PS-Kernen und Schalen aus PMA, PEA und PBA mit Anteilen von PMMA, PnBMA, PiBMA, PtBMA, PCHMA und PBzMA synthetisiert werden. Besonders bewährt hat sich hierbei die Monomerkombination von EA mit iBMA, die eine außerordentliche Reaktivität aufwies und mit der die Glas-temperatur der Schalen zwischen  $T_g$  (PEA) = -24 °C und  $T_g$  (PiBMA) = 55 °C abhängig von der Zusammensetzung leicht modifiziert werden konnte. Durch die Copolymerisation von EA und BzMA konnte darüber hinaus der Brechungsindex der Schale zwischen  $n_{PEA} = 1.46$  und  $n_{PBzMA} = 1.57$  maßgeschneidert werden. Die Schalen konnten außerdem, je nach gewünschter Anwendung, mit 1-10 wt% funktionellen Comonomeren copolymerisiert werden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten funktionellen Comonomere sind ebenfalls in Abbildung 15 dargestellt. Diese Monomere sind aufgrund ihrer speziellen funktionellen Gruppen meist hydrophiler als nichtfunktionelle Monomere und bieten zusätzliche Eigenschaften wie eine verbesserte kolloidale Stabilität oder Haftung auf Oberflächen und zusätzliche funktionelle Gruppen für eine anschließende chemische Modifizierung oder Vernetzungsreaktion. Beispielsweise wurde immer 3 wt% HEMA in die Schalen eingebaut, um die Schalen anschließend über die Hydroxy-Funktionen vernetzen zu können. Die verschiedenen Vernetzungsstrategien werden ausführlich in Kapitel 6.4 erläutert werden.

## Monomere



## Vernetzer



## Funktionelle Comonomere

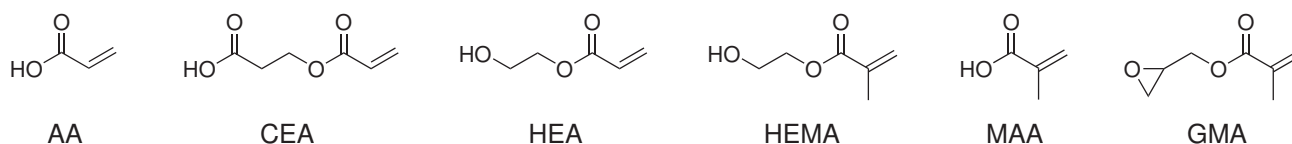


Abbildung 15: Für den Aufbau von CIS-Partikeln getestete Monomere, dargestellt mit abnehmender Hydrophilie von links nach rechts: Methylacrylat (MA), Ethylacrylat (EA), *n*-Butylacrylat (BA), 2-Ethylhexylacrylat (EHA), Styrol (S), Methylmethacrylat (MMA), *n*-Butylmethacrylat (nBMA), *iso*-Butylmethacrylat (iBMA), *tert*-Butylmethacrylat (tBMA), Cyclohexylmethacrylat (CHMA), Benzylmethacrylat (BzMA), 1,4-Butandiolacrylat (BDDA), Diallylphthalat (DPA), Allylmethacrylat (ALMA), 1,4-Divinylbenzol (DVB), Acrylsäure (AA), 2-Carboxyethylacrylat (CEA), 2-Hydroxyethylacrylat (HEA), 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Methacrylsäure (MAA) und Glycidylmethacrylat (GMA).



Durch die gezielte Wahl des Brechungsindex der Kerne und der Schalen war es außerdem möglich, den Brechungsindexkontrast zwischen Kern und Schale zu variieren. Entsprechend der Brechungsindex der Kerne nahezu dem Brechungsindex der Matrix, konnten aus den CIS-Partikeln beispielsweise vollständig transparente Filme hergestellt werden. Durch die Variation des Brechungsindexkontrastes war es somit möglich, die Filme von vollständig reflektierend bis vollständig transparent herzustellen, was insbesondere für Anwendungen als lichtdurchlässige Farbeffektfolien interessant sein könnte. Partikel mit einem hochbrechenden PS-Kern und einer niedrigbrechenden (Meth-)Acrylat Schale erforderten immer eine dünne und vernetzte (Meth-)Acrylat-Zwischenschicht, um eine stabile Pfropfverbindung zwischen den Kernen und den Schalen herzustellen. Diese (Meth-)Acrylat-Zwischenschicht wurde deshalb mit 10 wt% der in Abbildung 15 dargestellten Vernetzern vernetzt. In Vorgängerarbeiten wurde die Pfropfung der Schalen auf die Kerne über eine vernetzte Zwischenschicht bereits entwickelt und die verschiedenen Vernetzer aus Abbildung 15 auf ihre Pfropfwirkung hin untersucht.<sup>[118, 119]</sup> Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, dass es sinnvoll ist, das Zwischenschichtmonomere mit einem Monomer zu copolymerisieren, das zwei polymerisationsfähige Doppelbindungen mit verschiedenen Reaktivitäten enthält. Hierfür eignete sich insbesondere ALMA als Comonomer, da es sehr reaktiv ist und deshalb in die Ketten der meisten Acrylate eingebaut werden kann. Die besten (Meth-)Acrylat-Schalen konnten auf hauchdünne PMMA und PEA-Zwischenschichten aufgebracht werden, die mit 10 wt% ALMA vernetzt wurden. Weiterhin wurden die Anteile von Kern, Zwischenschicht und Schale gezielt variiert, um ein Optimum sowohl für die anschließende Organisation der Partikel als auch für die optischen Eigenschaften der resultierenden Opalfilme auszuloten. Die besten optischen Eigenschaften konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchweg mit einem Verhältnis von C:I:S = 33:11:56 (vol%) erzielt werden. Nachdem die Frage geklärt war, welche Monomere prinzipiell für den Aufbau von CIS-Partikeln mit der mehstufige Emulsionspolymerisation eingesetzt und welche Eigenschaften durch eine gezielte Variation der Zusammensetzung der Partikel erzielt werden können, wurde das Syntheseverfahren vom Labormaßstab (250 mL oder 1 L) auf einen 10L-Reaktor übertragen, sodass mehrere Kilogramm des Vorläufermaterials mit einem einzigen Ansatz hergestellt werden konnten. Das entwickelte Syntheseverfahren, mit dem in dieser Arbeit das Vorläufermaterial für elastomere Opalfilme in großem Maßstab hergestellt wurde, wird im Folgenden am Beispiel der Synthese von PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-CIS-Partikeln erläutert.

Die PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-CIS-Partikel wurden, wie in Abbildung 13 gezeigt, in vierstufiger Emulsionspolymerisation hergestellt. Um eine spätere Übertragung der Emulsionspolymerisation in die industrielle Praxis zu gewährleisten, wurden die Monomere in ihrer stabilisierten Lieferform eingesetzt. Nur das Styrol wurde zusätzlich im Vakuum destilliert. Das für die Basisrezeptur verwendete Redoxinitiatorsystem Natriumperoxodisulfat (SPS) und Natriumdisulfit (SBS) sowie die Emulgatoren Natriumdodecylsulfat (SDS) und Disulfonat Dowfax 2A1 sind in Abbildung 16 gezeigt. Die ausgearbeitete Basisrezeptur für die vierstufigen Synthesen im 10L-Reaktor ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Basisrezeptur der Emulsionspolymerisation im 10L-Reaktor, angegeben sind die Massen  $m$  der Chemikalien in m/g.

Chemikalie	Vorlage	Start 1	Emulsion 1	Start 2	Emulsion 2	Emulsion 3
Wasser	2800.0	30.0	900.0	5.0	320.0	1600.0
SDS	3.2		2.3		0.5	4.0
Dowfax 2A1			2.2		2.1	
SPS		5.0		0.25		
SBS		0.7				
KOH			4.0			2.0
S	36.0		700.0			
BDDA	4.0		70.0			
EA					250.0	1005.5
ALMA					30.0	
iBMA						350.0
HEMA						42.0

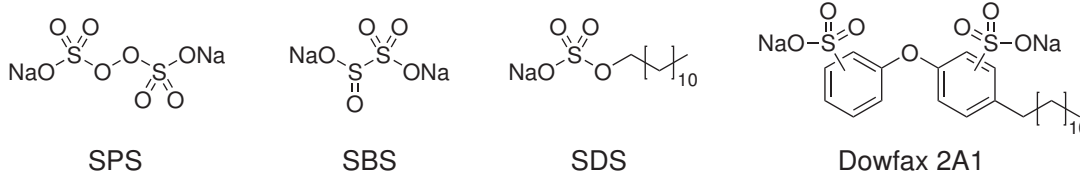


Abbildung 16: In der Basisrezeptur verwendete Initiatoren Natriumperoxodisulfat (SPS) und Natriumdisulfat (SBS) sowie Emulgatoren Natriumdodecylsulfat (SDS) und Disulfonat Dowfax 2A1.

Die Reaktionen wurden in einem doppelwandigen 10L-Glasreaktor durchgeführt, der auf 75 °C thermostatisiert und mit einem Propellerrührer, Rückflußkühler und Inertgaszufuhr ausgestattet war. Während der Synthese wurde Argon eingeleitet. Die Vorlage aus Wasser, S, BDDA und SDS wurde in den vorgeheizten Reaktor vorgelegt und auf 75 °C aufgeheizt. Anschließend wurde die Reaktion durch die schnelle Zugabe von wässrigen Lösungen des Redoxinitiatorsystems aus SPS und SBS gestartet (Abbildung 13, Stufe 1). Der Start der Polymerisation war nach 10 min durch eine bläuliche Trübung und der Erfolg der Polymerisation dann durch die zunehmende weiße Verfärbung des Reaktionsgemischs zu verfolgen. Dem entstandenen Saatlatex wurde dann mit einer Kolbenpumpe die erste Monomeremulsion bestehend aus Wasser, SDS, Dowfax 2A1, KOH, S und BDDA in einem Zeitraum von 3 h kontinuierlich zudosiert (Abbildung 13, Stufe 2). Dabei wurde genau darauf geachtet, dass sich kein Monomer in der Reaktionsmischung anreicherte. Gegebenenfalls wurde die Dosiergeschwindigkeit verringert, oder die Dosierung sogar vollständig für kurze Zeit unterbrochen, um eine Sekundärnukleation zu unterdrücken. Nach der Synthese der Kerne wurde der nächste Syntheseschritt durch die Zugabe einer wässrigen SPS-Lösung gestartet. Danach wurde die zweite Monomeremulsion bestehend aus Wasser, SDS, Dowfax 2A1, EA und ALMA in einem Zeitraum von 45 min kontinuierlich zudosiert (Abbildung 13, Stufe 3). Nach erfolgreicher Synthese der Zwischenschicht wurde schließlich die dritte Monomeremulsion bestehend aus Wasser, SDS, Dowfax 2A1, KOH, EA, iBMA und HEMA über einen Zeitraum von 3.5 h kontinuierlich zugepumpt, wobei die weichen Schalen entstanden (Abbildung 13, Stufe 4). Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bis zur vollständigen Umsetzung aller Monomere für 60 min bei 75 °C gerührt. Nach der vierstufigen Synthese wurden weiße Partikeldispersionen erhalten, die nur noch schwach nach Monomer rochen. Die hier aufgeführte Basisrezeptur lieferte reproduzierbar äußerst monodisperse CIS-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von  $D_{\text{TEM}} = 242$  nm. Die Endpartikelgröße der CIS-Partikel konnte mit dieser Basisrezeptur jedoch über die Emulgatorkonzentration (Gleichung 8) im Startschritt gezielt gesteuert und eingestellt werden. Um größere Chargen des Vorläufermaterials aus CIS-Partikeln unterschiedlicher Größe herzustellen, deren Filme den gesamten sichtbaren Bereich des Lichtspektrums abdecken, wurde die Emulgatorkonzentration im Startschritt über weite Bereiche variiert. In Tabelle 2 sind die erzielten Endpartikelgrößen  $D_{\text{TEM}}$  und Standardabweichungen  $\sigma$  in Abhängigkeit der Masse an SDS ( $m_{\text{SDS}}$ ) und der SDS-Konzentration ( $c_{\text{SDS}}$ ) zusammengefasst.

Tabelle 2: Zusammenhang zwischen der Masse/Konzentration an Emulgator im Startschritt und der erzielten Partikelgrößen.

$m_{\text{SDS}} / \text{g}$	$c_{\text{SDS}} / \text{mmol L}^{-1}$	$D_{\text{TEM}} / \text{nm}$	$\sigma / \%$
3.8	2.94	183	5.0
3.6	2.86	202	4.9
3.4	2.79	220	4.6
3.2	2.63	242	3.9
3.1	2.48	254	3.2
3.0	2.32	273	3.5
2.8	2.17	300	4.1
2.5	1.94	346	4.8

Auf Basis der erarbeiteten Rezeptur konnte die Größe der CIS-Partikel über einen Bereich von ungefähr 180-350 nm über die Emulgatorkonzentration variiert werden. Wegen der guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, auch bei mehrfacher Wiederholung unter identischen Reaktionsbedingungen, scheint eine Umsetzung des Emulsionsverfahrens in die Praxis auch in größeren Reaktoren als möglich. Dennoch hat insbesondere die Reinheit der Initiator-, Emulgator- und Monomercargen einen großen Einfluss auf die Partikelgröße und muss bei einer industriellen Umsetzung berücksichtigt werden.

Zur Weiterverarbeitung der CIS-Partikel mussten diese aus der Dispersion von der wässrigen Phase abgetrennt werden. Das Vorläufermaterial konnte sowohl durch den Zusatz von Salzen, Methanol oder Säuren ausgefällt als auch durch Sprühtrocknung abgetrennt werden. Bei den 10L-Ansätzen bewährte sich das Ausfällen in Methanol unter Zusatz einer gesättigten NaCl-Lösung. Die wässrigen Partikeldispersionen wurden in einer Mischung aus 17 L Methanol und 100 mL konzentrierter NaCl-Lösung eingetropft, wobei die Partikel koagulierten und sich aufgrund der verfilmbaren Schalen zu größeren Stücken zusammenlagerten. Die koagulierten Partikel konnten anschließend mit einem Filtersack (100 µm Maschenweite) leicht vom Wasser abgetrennt werden. Die Masse wurde anschließend für 3 Tage in einem Umluftofen bei 45 °C getrocknet. Nach der Trocknung lagen die CIS-Partikel in Form von elastischen Stücken vor, die zur weiteren Verarbeitung im Extruder zunächst in einer Schlagmühle unter Zusatz von Trockeneis in einem Mischungsverhältnis von 2:1 nach Volumen (CIS-Partikel:Trockeneis) granuliert wurden. Zur Fließverbesserung der Polymerschmelze wurde das Granulat anschließend mit dem kommerziell üblichen Verarbeitungshilfsmittel Licolub FA1 (Clariant) versetzt, das sich bereits in Vorgängerarbeiten bewährte.<sup>[119]</sup> Um die Farbbrillanz der entsprechenden Opalfilme zu verbessern, wurde dem Granulat außerdem 0.05-0.5 wt% Nanorußpartikel des Typs Spezialschwarz 4 (Evonik) zugesetzt, da sich in Vorgängerarbeiten gezeigt hat, dass dieses die wahrgenommenen Reflexionsfarben erhöht, ohne die Kristallstruktur zu beeinflussen.<sup>[445]</sup> Sowohl die Lichtabsorption als auch Streueffekte der Nanorußpartikel innerhalb der kolloidal-kristallinen Struktur unterdrücken die wellenlängenunabhängige Lichtstreuung und erhöhen die Farbbrillanz der Filme deshalb enorm. Das Rohmaterial wurde mit den entsprechenden Additiven in einer Mischtrommel vorgemischt. Um einen besseren Überblick über die Verarbeitungsschritte des Vorläufermaterials, von der Synthese über das Fällen, Trocknen, Mahlen und Mischen, bis hin zum fertigen Granulat zu vermitteln, sind die einzelnen Schritte in Abbildung 17 zusammengefasst dargestellt.

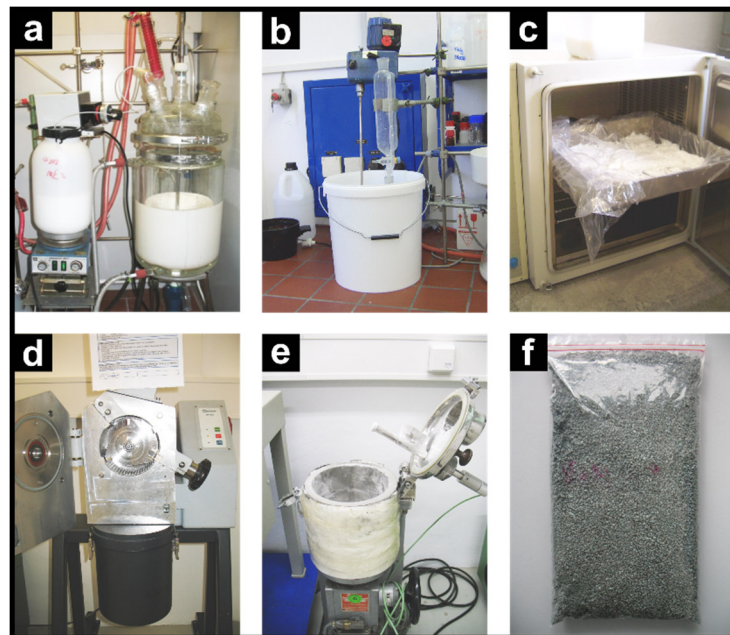


Abbildung 17: Überblick über die einzelnen Verarbeitungsschritte des Vorläufermaterials von der Synthese bis zum fertigen Granulat: (a) Emulsionspolymerisation im 10L-Reaktor, (b) Koagulation der CIS-Partikel im 25L-Eimer, (c) Trocknen der elastomeren Masse im Umluftofen, (d) Granulieren in einer Schlagmühle, (e) Additivierung in einer Mischtrommel und (f) granuliertes und additiviertes Rohmaterial für die Weiterverarbeitung im Extruder.

Mit der ausgearbeiteten Basisrezeptur gelang die erheblich verbesserte und reproduzierbare Synthese von PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-CIS-Partikeln (Abbildung 17a), die darüber hinaus eine gezielte Steuerung der Partikelgröße durch die Variation der Emulgatorkonzentration ermöglichte. Die CIS-Partikel konnten anschließend durch Fällern vollständig aus ihrer Dispersion abgetrennt werden (Abbildung 17b). Nach der Trocknung (Abbildung 17c) und Granulierung (Abbildung 17d) konnte das Vorläufermaterial mit verschiedenen Additiven vorgemischt werden (Abbildung 17e). Das granuliert und additiviert Rohmaterial (Abbildung 17f) kann in dieser Form direkt für polymerübliche Verarbeitungsverfahren wie beispielsweise Extrusion eingesetzt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verarbeitungstechnologie zur kontinuierlichen Herstellung von elastomeren Opalfilmen aus den neuartigen PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-Partikeln wird in den nächsten beiden Abschnitten beschrieben.

## 6.2. Schmelzscher-Organisation

Die Organisation von kolloidalen Dispersionen in Scherfeldern ist im Prinzip seit langem bekannt und wurde in Kapitel 4.2.5 bereits ausführlich diskutiert. Dieser Ordnungsprozess kann auch auf kolloidale Partikel übertragen werden, die an Stelle einer niedrigviskosen Flüssigkeit in einer hochviskosen Polymerschmelze dispergiert vorliegen. Von Ruhl *et al.* wurde ein einfacher Schmelzscher-Prozess entwickelt, der die Präparation von elastomeren Opalfolien aus den hart-weichen CIS-Partikeln in einer viskosen Polymerschmelze ermöglicht.<sup>[119, 232-234]</sup> Dieses Verfahren wird im Folgenden kurz erläutert. Die Polymermasse der CIS-Partikel wird zwischen den auf 120 °C beheizten Platten einer Presse aufgeschmolzen, wobei die Viskosität der weichen Schalen stark herabgesetzt wird. Die Schalen sind oberhalb ihrer Glas-temperatur viskoelastisch, finden sich in der Schmelze zu einer kontinuierlichen Matrixphase zusammen und bilden ein hochviskoses Dispersionsmedium, in dem die Kerne in regelmäßigen Abständen verteilt vorliegen. Das Matrixmaterial füllt dabei alle Zwischenräume zwischen den harten Kernen aus. Da das Dispersionsmedium direkt an die Kerne angebunden ist, können diese nicht entmischen und aus der Schmelze entweichen. Dann werden die Pressplatten zugefahren, sodass die Schmelze unter der uniaxialen Kompression radial auseinander fließt. Während dieses Fließprozesses kristallisiert die Schmelze zugleich in einem stetigen Prozess der Selbstorganisation in der in Abbildung 18 skizzierten Weise.

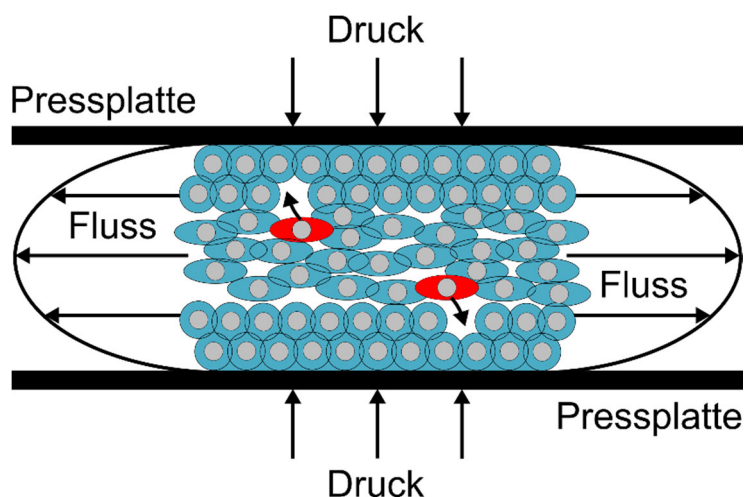


Abbildung 18: Schema des Pressverfahrens zur Schmelzscher-Organisation von hart-weichen CIS-Partikeln: CIS-Partikel mit vernetztem Kern und gepfropften Elastomerschalen werden zwischen zwei Pressplatten erwärmt und die Schmelze unter erhöhtem Druck gepresst. Die Schmelze fließt in einem parabolischen Fließprofil radial auseinander. Ausgehend von den Pressplatten entsteht eine Abfolge dichtest-gepackter Schichten aus harten Kernen, die in einer Elastomermatrix eingebettet sind.

Während der uniaxialen Kompression fließt die Schmelze in einem parabolischen Strömungsprofil mit minimaler Geschwindigkeit an den Pressplatten und maximaler Geschwindigkeit in der Mitte der Schmelze, entsprechend einer Poiseuille-artigen Strömung, radial nach außen. Während des Schmelzeflusses organisieren sich die harten Kerne, beginnend an den Pressplatten, zu hexagonalen Schichten.

Die Kristallisation startet somit an den beiden Oberflächen, von denen ausgehend sukzessive hexagonale Schichten aufgebaut werden, die sich Schicht für Schicht übereinander lagern und ein dichtest-gepacktes kristallines Gitter ausbilden, das stetig in die Schmelze hineinwächst. Dabei wird die geschmolzene Mittelschicht immer dünner und nimmt dilatantes Fließverhalten an, weshalb der Fluss schließlich zum Stehen kommt. Bei diesem Prozess entstehen 100-500  $\mu\text{m}$  dicke Opalpräparate in Scheibenform, die am Ende zu 65-85 % kristallin sind.<sup>[119]</sup> Im fertigen Film liegen die harten Kerne der Partikel kristallisiert in der weichen, dehnbaren Matrix der Schalen vor, wobei die hexagonal geordneten (111)-Ebenen des fcc-Gitters parallel zur Filmoberfläche angeordnet sind. Nach dem form- und farbgebenden Pressprozess in der Schmelze fallen die Opalpolymere beim Abkühlen in biegsamer Konsistenz an. Der Mechanismus der Organisation von hart-weichen CIS-Partikeln in der Schmelze und die kolloidal-kristalline Überstruktur der resultierenden elastomeren Opalfilme wurden in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht und ausführlich diskutiert.<sup>[119, 232-234, 446, 450, 453, 469-471]</sup> Hier offenbarten sich auch die Nachteile dieses einfachen Pressverfahrens:

- Es können nur Filme mit Dicken  $\geq 100 \mu\text{m}$  hergestellt werden
- Im Inneren der Filme verbleibt eine ungeordnete Mittelschicht (etwa 1/3 der Filmdicke)
- Das Pressverfahren kann nur satzweise betrieben werden
- Die Größe der Filme ist durch die Größe der Pressplatten limitiert

Da für die breite Anwendung als Dekorfolien, Sensormaterialien oder Materialien für Sicherheitsmerkmale großflächige Filme mit Filmdicken  $\leq 100 \mu\text{m}$  in Großserien zugänglich gemacht werden müssen, ist das Pressverfahren für eine industrielle Umsetzung ungeeignet. Das Pressen wurde deshalb bereits durch ein kontinuierliches Verfahren ersetzt, mit dem die Opalfolien schnell, kontinuierlich und großflächig aus der Polymerschmelze durch Compoundieren, Extrudieren und Kalandrieren erhalten werden können.<sup>[452, 472]</sup> Dieses Verfahren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit bis zur Praxisreife ausgearbeitet und weiterentwickelt, sodass nun praxistaugliche Filme auf der Kilometerlängenskala zugänglich sind. Das ausgearbeitete Verfahren ist in Abbildung 19 skizziert.

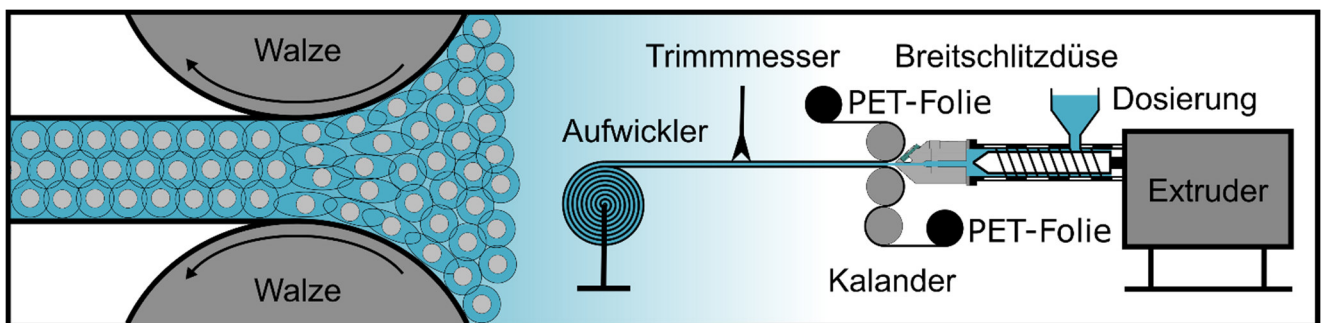


Abbildung 19: Schema des praxistauglichen Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung elastomerer Opalfilme auf der Kilometerlängenskala: Hart-weiche CIS-Partikel werden durch eine Breitschlitzdüse extrudiert und mit einem Kalandrierwerkzeug zwischen zwei PET-Schutzfolien ausgewalzt wobei die Schmelze zwischen den Walzen gesichert wird und die Ordnung entsteht (links dargestellt). Die Opalfilme fallen als kontinuierliches Band einer PET-Opal-PET Sandwichstruktur an. Die überstehende Schutzfolie wird mit einem Trimmmesser entfernt und das Band kontinuierlich aufgewickelt.

Das granulierten und additivierte Rohmaterial aus Abbildung 17f wurde über eine Dosiereinheit kontinuierlich einem Schneckenextruder zugeführt, in dem das Material bei 140 °C aufgeschmolzen wurde und die Additive homogen in die Schmelze eingearbeitet werden konnten. Die homogenisierte Schmelze wurde dann durch eine Breitschlitzdüse zwischen zwei Schutzfolien aus Polyethylterephthalat (PET) mit 75  $\mu\text{m}$  Dicke eingebracht und die dreilagige Sandwichstruktur bestehend aus PET-Schutzfolie auf der Oberseite, Polymerschmelze in der Mitte und PET-Schutzfolie auf der Unterseite (PET-Opal-PET) dem Kalandrierwerkzeug, mit zwei entgegengesetzt rotierenden und auf 120 °C temperierten Walzen, zugeführt. Zwischen den Walzen, die mit einem Anpressdruck von 200 bar bis auf einen schmalen Spalt von 50  $\mu\text{m}$  zusammengefahren wurden, wurde die Schmelze zwischen den Schutzfolien stark komprimiert und floss dabei lateral nach außen. Wie in Abbildung 19 (links) gezeigt, wurde die Schmelze dabei stark gesichert



und die harten Kerne kristallisieren in der Schmelze während dieses Fließprozesses ähnlich dem in Abbildung 18 skizzierten Prinzip in einem stetigen Prozess der Selbstorganisation. Auch bei dem Walzverfahren startet die Kristallisation ausgehend von den Oberflächen der Walzen, wobei ein dichtest-gepacktes fcc-Gitter mit parallel zur Filmoberfläche angeordneten hexagonalen Schichten der (111)-Ebenen ausgebildet wird, das stetig in die Schmelze hineinwächst. Nach der Organisation konnte die überstehende Schutzfolie des PET-Opal-PET-Sandwiches mit einem Trimmesser entfernt und das fertige Produkt kontinuierlich aufgewickelt werden. Um einen besseren Überblick über die großtechnische Produktion zu vermitteln, sind in Abbildung 20 Bilder der einzelnen Verarbeitungsschritte am Beispiel der Verarbeitung von PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA) CIS-Partikeln mit einem mittleren Partikeldurchmesser von  $D_{\text{TEM}} = 242 \text{ nm}$  gezeigt, aus denen Lamine von 20 cm breiten und 100  $\mu\text{m}$  dicken Opalfilmen zwischen PET-Schutzfolien hergestellt werden konnten.

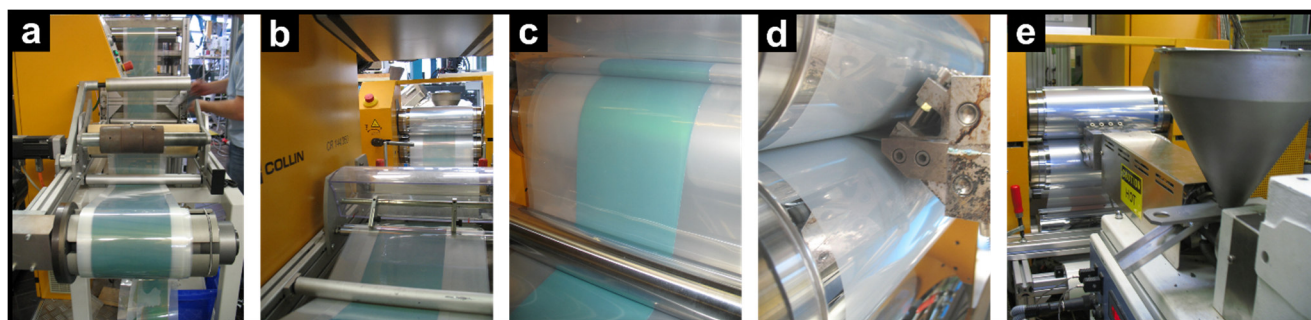


Abbildung 20: Überblick über die einzelnen Schritte der Verarbeitungstechnologie: (a) Aufgewickeltes Endprodukt aus einem PET-Opal-PET Sandwich (20 cm breiter und 100  $\mu\text{m}$  dicker Opalfilm zwischen PET-Schutzfolien), (b) Entfernung der überschüssigen Schutzfolie mit einem Trimmesser, (c) gewalztes Material nach dem Kalandrieren, (d) Zuführung der Schmelze aus der Breitschlitzdüse und (e) Extruder mit Dosiereinheit.

Mit dem in Abbildung 20 gezeigten Versuchsaufbau konnten alle Partikelchargen aus Tabelle 2 erfolgreich zu kontinuierlichen Filmen auf der Kilometerlängenskala verarbeitet werden. Darüber hinaus gestaltete sich das Verfahren sehr variabel: Durch die Variation des Spaltes zwischen den beiden Walzen des Kalandriers in einem Bereich von 0-60  $\mu\text{m}$  konnten die Dicken der Filme über einen Bereich von 60-120  $\mu\text{m}$  gezielt eingestellt werden. Bei exakter Abstimmung der Extrudergeschwindigkeit auf die Abzugsgeschwindigkeit des Kalandriers konnten kontinuierliche Filme mit Liniengeschwindigkeiten von 1-4  $\text{m min}^{-1}$  (entsprechend 60-240  $\text{m h}^{-1}$ ) hergestellt werden. Diese wurden jedoch durch die zur Verfügung stehende Ausrüstung begrenzt und sind deshalb noch weit von praxisüblichen Liniengeschwindigkeiten (beispielsweise 500  $\text{m min}^{-1}$  für Polypropylenfolien) entfernt. Insbesondere der Extruder und der Kalandrier mussten hinsichtlich Beladung und Ziehzeit an ihren Grenzen betrieben werden. Durch die Verwendung größerer, industrienäherer Maschinen könnten die Liniengeschwindigkeiten möglicherweise weiter gesteigert werden. Dennoch eignete sich das beschriebene Verfahren dazu, kontinuierlich Folien auf der Kilometerlängenskala mit den erforderlichen Filmdicken herzustellen. Die erzeugten Filme hatten jedoch noch einen entscheidenden Nachteil: Wegen der kleinen Berührungsfläche zwischen den Walzen wurde die Schmelze im Vergleich zum Pressverfahren nur wenig geschert. Eine hohe Ordnung der Kernpartikel konnte deshalb nur in der Nähe der Oberfläche erreicht werden, wohingegen die Kernpartikel über den Großteil der Filmdicke vollständig ungeordnet vorlagen. Zur genauen Bestimmung der Ordnung der Filme nach dem Walzverfahren und um dieses Phänomen zu quantifizieren, wurden TEM-Aufnahmen von Ultradünnschnitten parallel zur Filmoberfläche in verschiedenen Filmtiefen eines 100  $\mu\text{m}$  dicken Films angefertigt. In Abbildung 21 wird verdeutlicht, dass die Ordnung der Filmoberfläche nur über wenige Lagen in den Film hineinreicht. Während die Filme in der Nähe der Oberfläche eine perfekte hexagonale Ordnung aufweisen (Abbildung 21a), liegen die PS-Kerne in einer Tiefe von ungefähr 10  $\mu\text{m}$  bereits in einer vollständig ungeordneten, amorphen Struktur vor (Abbildung 21b). Aus Abbildung 21 wird deutlich, dass die 100  $\mu\text{m}$  dicken Opalpräparate in Bänderform am Ende zu weniger als 20 % kristallin sind. In diesem Stadium zeigen die Filme deshalb nur schwache und milchig-trübe, grüne Reflexionsfarben (Abbildung 21c).

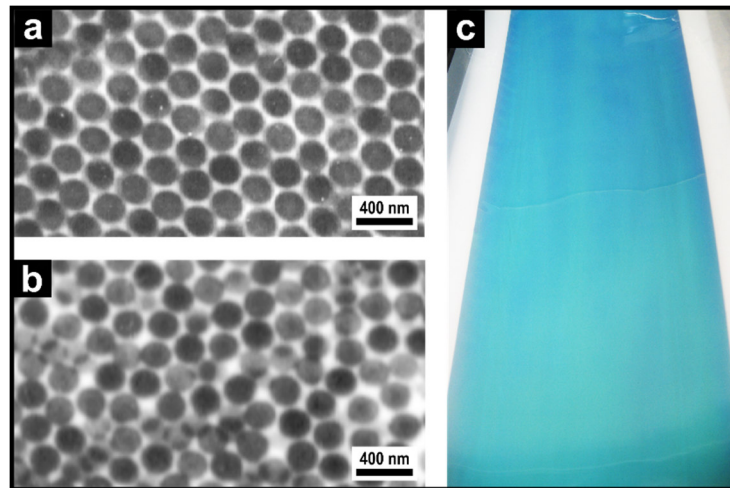


Abbildung 21: Untersuchung der Ordnung eines mit dem Walzverfahren hergestellten Opalfilms aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA) CIS-Partikeln ( $D_{\text{TEM}} = 242 \text{ nm}$ ): TEM-Aufnahmen von Querschnitten parallel zur Oberfläche des Films in einer Tiefe von (a) ungefähr  $1 \mu\text{m}$  und (b) ungefähr  $10 \mu\text{m}$ . (c) Foto des gewalzten Films zur Veranschaulichung des schwachen Farbeffektes.

Das vorgestellte Verfahren, bestehend aus Extrusion, Laminieren und Walzen, liefert Sandwichstrukturen von Opalfilmen zwischen PET-Folien, die in Abhängigkeit der Ausrüstung und der Prozessbedingungen auf der Kilometerlängenskala mit Foliendicken von  $60\text{--}120 \mu\text{m}$  hergestellt werden können. Die erzielbare Ordnung dieser Filme ist jedoch für die angestrebten Anwendungen als Effektfolien, Sensormaterialien oder Sicherheitsmerkmale noch nicht ausreichend. Die Filme sind über weite Bereiche amorph und zeigen deshalb die für ungeordnete Strukturen typischen, milchig-trüben und schwachen Reflexionsfarben. Um die optischen Eigenschaften der elastomeren Opalfilme zu verbessern ist deshalb noch ein abschließender Verarbeitungsschritt notwendig, bei dem die Sandwichstrukturen nachgeordnet werden. Dieser Schritt wird im nachfolgenden Abschnitt im Detail erläutert und diskutiert.

### 6.3. Die BIOS Methode

Das Verfahren der *Oszillierenden Scherung* (englisch: „oscillatory shear“) ist wohl die vielversprechendste Möglichkeit, die Ordnung der Bausteine in weicher Materie zu verbessern. Diese Methode wurde bereits erfolgreich für die Organisation von suspendierten Kolloiden in Flüssigkeiten und die Nachordnung dünner Blockcopolymerfilme eingesetzt.<sup>[307, 423, 424, 426, 427, 430, 473-476]</sup> Keines der in der Literatur beschriebenen Verfahren ist jedoch für die kontinuierliche Herstellung von großflächigen Filmen auf der Kilometerlängenskala anwendbar. Auf der Grundlage der Filme aus dem Walzverfahren wurden bereits ähnliche Ideen entwickelt, um die Ordnung der Filme nachträglich zu erhöhen. Die bereits erwähnte EIRS-Technik war bislang die effektivste Methode, um die strukturelle Ordnung und somit die optischen Eigenschaften der Filme zu verbessern.<sup>[450, 452, 471]</sup> Bei diesem Verfahren wird die PET-Opal-PET-Sandwichstruktur unter Spannung über einen beheizten Schweißspiegel, eine sogenannte „Heiße Kante“, gezogen. Da die Opalschicht viel weicher ist als die PET-Folien auf der Ober- und Unterseite, wird die Opalschicht deformiert und dabei stark geschert, wodurch die PS-Kerne in der weichen Matrix äußerst wirksam nachgeordnet werden können. In Vorgängerarbeiten konnte gezeigt werden, dass dieses Verfahren zu einer hohen Ordnung der Kernpartikel in dem Matrixmaterial führt.<sup>[450, 452, 471]</sup> Das Verfahren ist jedoch schwierig durchzuführen, erfordert eine erhebliche Erwärmung des Materials und liefert außerdem keine perfekte Ordnung über den gesamten Querschnitt der Filme. Darüber hinaus wird die Sandwichstruktur beim Gleiten über die beheizte Kante zerkratzt und die Schutzfolien werden bei zu hoher Spannung teilweise abgelöst, wobei Falten entstehen. Für einen kontinuierlichen Prozess ist dieses Verfahren deshalb ungeeignet. Neben dem EIRS-Verfahren wurde in den letzten Jahren in enger Zusammenarbeit mit unseren Projektpartnern die „*Bending-Induced Oscillatory Shearing*“ (BIOS)-Technik entwickelt.<sup>[453]</sup> Bei der BIOS-Methode wird die PET-Opal-PET-Sandwichstruktur über eine zylindrische Oberfläche gebogen und dabei, ähnlich der EIRS-Methode, ebenfalls geschert, wodurch eine bessere Ordnung erzeugt

werden kann. Das bereits patentierte BIOS-Verfahren war bislang insbesondere dafür geeignet, hochgeordnete Polymer-Opalfilme im Labormaßstab herzustellen. Aufgrund der Einfachheit kann dieses Verfahren jedoch leicht für die kontinuierliche Herstellung von elastomeren Opalfilmen im industriellen Maßstab eingesetzt werden und ist somit der Eckpfeiler für eine industrielle Produktion. Der Mechanismus der Organisation der elastomeren Opalfilme in oszillierenden Scherfeldern und die resultierende kolloidal-kristalline Überstruktur der elastomeren Opalfilme wurde von Zhao ausführlich untersucht und diskutiert.<sup>[453]</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die BIOS-Technik auf ein kontinuierliches Verfahren zu übertragen. Der gesamte Herstellungsprozess und die Details der BIOS-Methode sind in Abbildung 22 dargestellt.

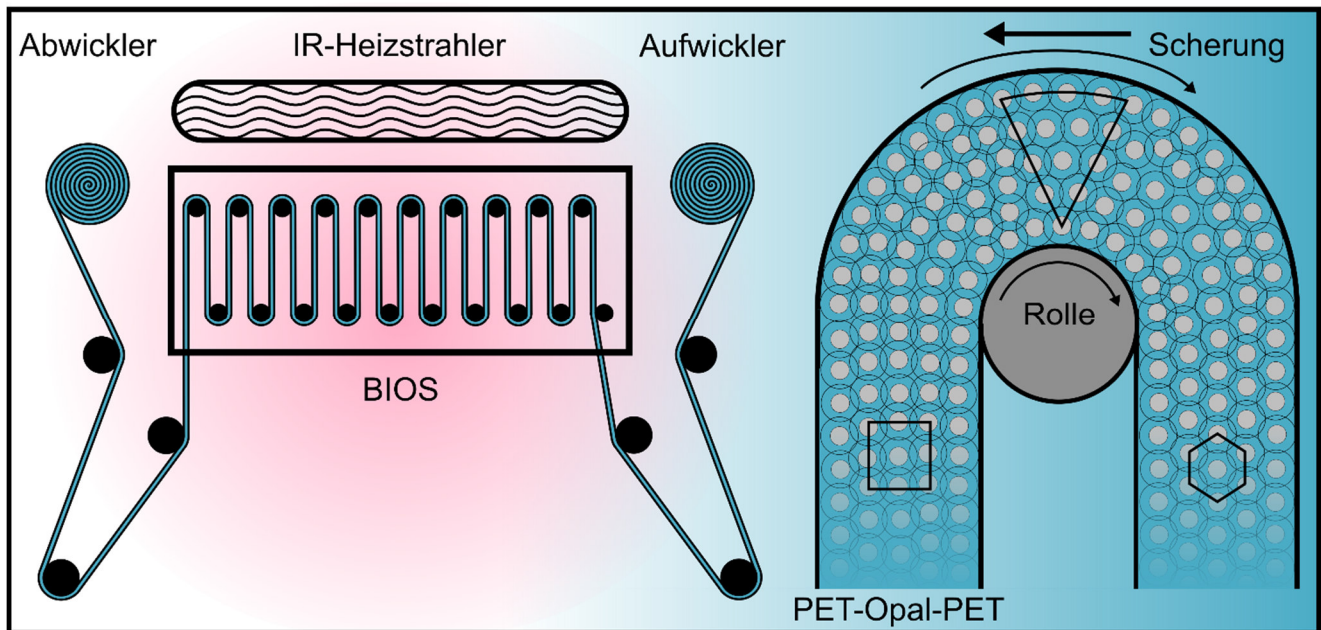


Abbildung 22: Schema des praxistauglichen Verfahrens zur Verbesserung der Ordnung elastomerer Opalfilme auf der Kilometrlängenskala mit der BIOS-Technik: Die laminierte PET-Opal-PET-Sandwichstruktur wird ausgehend von einer motorisierten Rolle (Abwickler) zunächst über mehrere Umlenkrollen und dann über einen Satz von 20 sorgfältig ausgerichteten Metallzylindern (BIOS) gezogen, wobei die Ordnung entsteht (rechts dargestellt), und anschließend auf einer motorisierten Rolle (Aufwickler) aufgerollt. Die Metallzylinder werden gleichzeitig durch einen darüber angebrachten IR-Heizstrahler beheizt. Dieser Prozess kann sowohl vorwärts als auch rückwärts betrieben werden, sodass das PET-Opal-PET-Sandwich den BIOS-Prozess mehrfach durchlaufen kann.

Das PET-Opal-PET-Laminat aus Abbildung 20a wurde mit Hilfe einer Rolle-zu-Rolle-Einheit bestehend aus einem motorisierten Abwickler und Aufwickler über einen Satz von 20 sorgfältig ausgerichteten Metallzylindern mit Durchmessern von 12 mm gezogen (Abbildung 22). Über die Motoren von Aufwickel- und Abwickleinheit war es möglich, eine moderate Spannung über die gesamte Folie einzustellen, sodass der Kontakt zwischen den Folien und der Oberflächen der Walzen hergestellt werden konnte. Darüber hinaus wurden die Folien mit konstanter Geschwindigkeit zunächst vorwärts und dann rückwärts über die Zylinder gezogen, wobei die oszillierende Scherung induziert wurde. Die Folien wurden also in einem BIOS-Durchlauf zweimal über die 20 Metallzylinder gezogen. Die Temperatur der Kammer des BIOS-Prozesses konnte durch einen IR-Strahler gezielt gesteuert werden und wurde in den Experimenten auf ungefähr 100 °C eingestellt. Dieser Prozess konnte mit Liniengeschwindigkeiten von 0.1-0.4 m min<sup>-1</sup> betrieben werden. Höhere Geschwindigkeiten führten zur Delaminierung des PET-Opal-PET-Sandwiches wohingegen bei niedrigeren Geschwindigkeiten kein ausreichender Kontakt zu den Zylindern hergestellt werden konnte und die Folien knitternden und Falten bildeten. Wegen des Unterschiedes in der Steifigkeit der PET-Folien und der Opalschicht werden die Filme beim Biegen des Laminates um die in einer 180°-Geometrie angeordneten Zylinder deformiert (Abbildung 22, rechts). Dadurch wird eine starke Scherkraft innerhalb der Opalschicht induziert und die Filme parallel zur Oberfläche stark geschert. Wegen der oszillierenden Scherung beim zweimaligen Durchlauf werden nach und nach, von der Oberfläche beginnend, hochgeordnete hexagonale Schichten der (111)-Ebene in einem



stetigen Prozess der Selbstorganisation aufgebaut. Bei diesem Prozess ändert sich die Dicke der Filme nur unwesentlich und es entstehen 60-120  $\mu\text{m}$  dicke Opalpräparate laminiert zwischen PET-Schutzfolien, die am Ende zu nahezu 100 % kristallin sind. Die gesamte Produktionslinie für die Herstellung von hochgeordneten elastomeren Opalfilmen mit dem BIOS-Prozess ist in Abbildung 23 dargestellt.

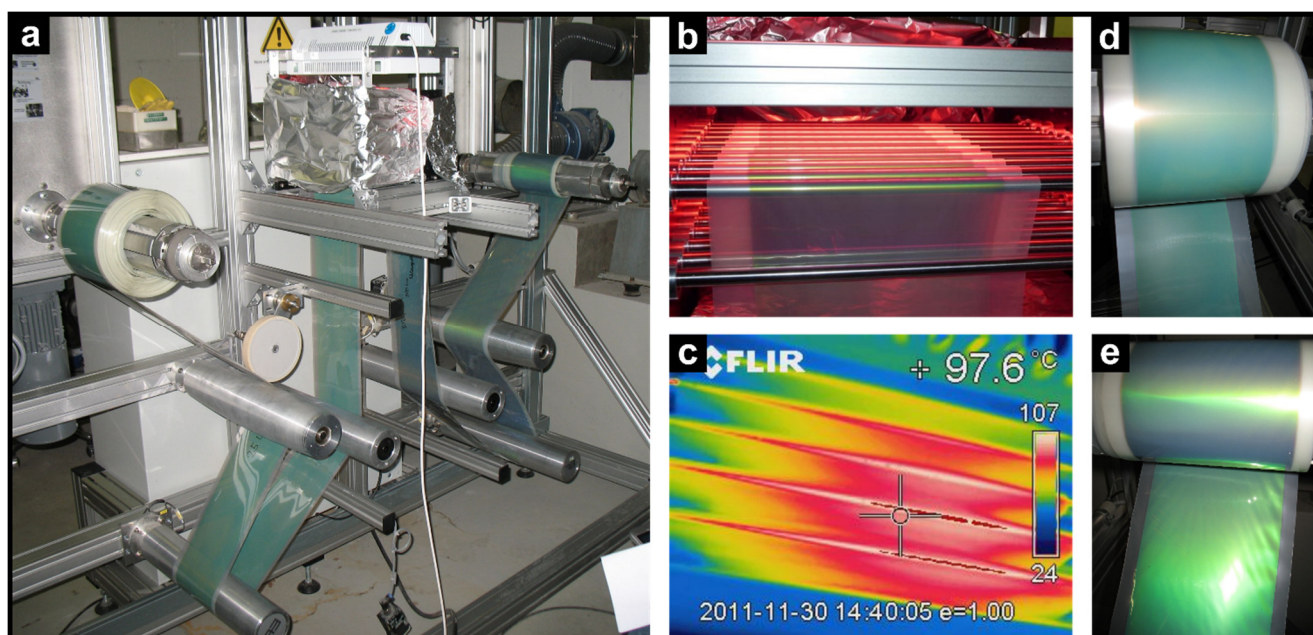


Abbildung 23: Überblick über die kontinuierliche Herstellung von hochgeordneten elastomeren Opalfilmen mit der BIOS-Methode: (a) Rolle-zu-Rolle-Einheit mit BIOS-Kammer und IR-Heizstrahler, (b) BIOS-Kammer mit 20 Metallzylindern, (c) Temperaturprofil in der BIOS-Kammer (aufgenommen mit einer IR-Kamera), (d) 20 cm breiter und 100  $\mu\text{m}$  dicker, grüner Opalfilm nach dem Walzverfahren und (e) 20 cm breiter und 100  $\mu\text{m}$  dicker, grüner Opalfilm nach einem BIOS-Durchlauf; deutlich zu erkennen ist die enorm gesteigerte Farbbrillanz.

Ein Laminat aus einem 20 cm breiten und 100  $\mu\text{m}$  dicken Opalfilm zwischen PET-Schutzfolien aus dem kontinuierlichen Walzprozess (Abbildung 23d) wurde mit einer Liniengeschwindigkeit von  $0.2 \text{ m min}^{-1}$  mit einer Rolle-zu-Rolle-Einheit (Abbildung 23a) durch die Kammer des BIOS-Prozesses über 20 Metallzylinder gezogen (Abbildung 23b), die mit einem IR-Heizstrahler auf ungefähr  $100^\circ\text{C}$  aufgeheizt wurden (Abbildung 23c). Die nachgeordneten Filme wurden anschließend am Ende der Produktionslinie auf einer Rolle kontinuierlich aufgewickelt (Abbildung 23a). Mit diesem kontinuierlichen Fertigungsprozess konnten mehrere hundert Meter hochgeordnete Opalfilme mit einer Breite von 20 cm und einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  hergestellt werden, die außerordentlich brillante und homogene, grüne Reflexionsfarben zeigten (Abbildung 23e).

Die Strukturentwicklung der elastomeren Opalfilme mit der BIOS-Methode wurde bereits detailliert mit rheologischen Analysen, UV/Vis-Reflexionsspektroskopie, Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) untersucht und mit theoretischen Modellen beschrieben.<sup>[453]</sup> Insbesondere die SAXS erwies sich dabei als das leistungsfähigste Werkzeug, um die Ordnung und Unordnung in elastomeren Opalfilmen über die gesamte Filmdicke zu charakterisieren. Im Vergleich zu optischen Methoden liefert diese Methode Informationen über alle im einfallenden Röntgenstrahl befindlichen Strukturen und somit exakte Informationen über die gesamte Kristallstruktur. Die hergestellten elastomeren Opalfilme enthalten neben der perfekten fcc-Struktur jedoch auch alle anderen möglichen dichtestgepackten Strukturen wie hcp oder rcp sowie Kristallfehler wie Punkt-, Linien- und Flächendefekte, die alle die Streuintensitätsverteilung beeinflussen, was eine qualitative Interpretation der Ergebnisse enorm schwierig macht. Dennoch erlaubt die SAXS quantitative Aussagen zum Grad der Kristallinität und der Ordnung der hexagonalen Schichten der oberflächenparallelen (111)-Ebene, speziell unter senkrechtem Lichteinfall zur Probe. Der Aufbau der Kristallstruktur und der Grad der strukturellen Ordnung der elastomeren Opalfilme nach verschiedenen Stufen des BIOS-Prozesses werden im Folgenden genauer beleuchtet. Hierfür wurden Streumuster an Filmen nach verschiedenen Anzahlen von Umläufen über

die Metallzylinder (0-40 Umläufe) des BIOS-Prozesses analysiert. Die SAXS-Messungen wurden an der DUBBLE beamline BM26B am ESRF in Grenoble angefertigt. Der Röntgenstrahl hatte eine Photonenenergie von 12.4 keV und einen Durchmesser von  $\sim 300 \mu\text{m}$ . Die Streudaten wurden mit einem 1M 2D-CCD-Detektor mit einer Pixelgröße von  $22 \mu\text{m}^2$ , der in einem Abstand von etwa 7 m von der Probe platziert wurde, aufgenommen. Die Ergebnisse der SAXS-Messungen sind in Abbildung 24 gezeigt.

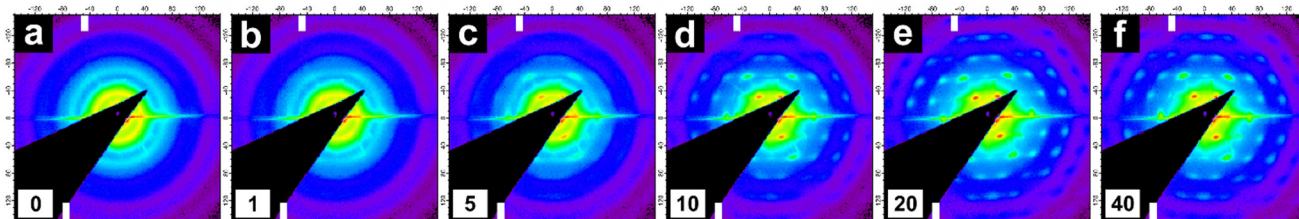


Abbildung 24: SAXS-Streumuster von elastomeren Opalfilmen aus dem Walzprozess nach (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 10, (e) 20 und (f) 40 Umläufen über die Metallzylinder des BIOS-Prozesses.

Nach dem Walzprozess sind in den Streumustern lediglich Beugungsringe zu erkennen (Abbildung 24a), die auf eine überwiegend amorphe Struktur zurückgeführt werden können. Mit zunehmenden BIOS-Umläufen organisieren sich die Beugungsringe zunehmend zu hexagonalen Mustern von Beugungspunkten (Abbildung 24b-f), die den zunehmenden Kristallisationsprozess unter der Ausbildung hexagonaler Schichten belegen. Die zunehmende Intensität der Beugungspunkte sowie das Auftreten von Beugungspunkten höherer Ordnung mit steigender Anzahl an BIOS-Umläufen zeigt außerdem eine deutliche Verbesserung der Packung der hexagonalen Schichten an. Die detaillierte Interpretation der Streudaten ist in der grundlegenden Arbeit von Zhao zu finden.<sup>[453]</sup> Aus den Ergebnissen der SAXS-Messungen kann zusammengefasst werden, dass die elastomeren Opalfilme aus dem Walzprozess eine amorphe bis polykristalline Struktur besitzen, wohingegen mit zunehmender oszillierender Scherung im BIOS-Prozess eine hochgeordnete Struktur aufgebaut wird. Die Kristallisation beginnt an den Oberflächen der Filme und entwickelt sich schnell, innerhalb von nur 5 Umläufen, über die komplette Filmdicke, wodurch hochgeordnete Filme mit brillanten Reflexionsfarben kontinuierlich hergestellt werden können, die zu annähernd 100 % kristallin sind. Die resultierenden optischen Eigenschaften der Filme werden in Kapitel 6.5 ausführlich diskutiert. Im Vergleich zu früheren Verfahren ist diese BIOS-Technik ein Meilenstein in der Organisation von hart-weichen CIS-Partikeln, die hochgeordnete Filme mit exzellenten optischen Eigenschaften auf der Kilometerlängenskala schnell herzustellen erlaubt.

## 6.4. Vernetzungsstrategien

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Verfahren ermöglichen die kontinuierliche Herstellung hochgeordneter elastomerer Opalfilme auf der Kilometerlängenskala. Da die Kerne der vorgestellten CIS-Partikel in eine kontinuierliche Matrix eingebettet sind, die sowohl thermoplastisch als auch elastomer gestaltet werden kann (vgl. Kapitel 6.1), sind diese Folien kompakt und mechanisch stabil. Diese Filme besitzen aber noch einen entscheidenden Nachteil: In den Opalfilmen sind die CIS-Partikel nicht chemisch miteinander verbunden. Die elastomeren Eigenschaften der Filme basieren einzig und allein auf Verschlaufungen der Polymerketten des Matrixmaterials. Unter Zug werden diese Verschlaufungen jedoch zunehmend gelöst. Die Filme zeigen deshalb in rheologischen Untersuchungen die Eigenschaften einer hochzähen Flüssigkeit: Die Filme fließen bei mechanischer Belastung, verlieren dabei ihre kolloidal-kristalline Ordnung und somit ihre exzellenten optischen Eigenschaften. Die Filme erfüllen deshalb nicht die Grundanforderungen an praxistaugliche Kunststofffolien, da sie sich bereits bei geringer mechanischer Belastung permanent verformen, was sich direkt auf die optischen Eigenschaften der Folien auswirkt. Eine Lösung für dieses Problem ist, die Filme nach ihrer Herstellung mit chemischen Vernetzungspunkten zu versehen und zu stabilisieren, damit die Filme auch unter großer mechanischer Belastung ihre strukturelle Ordnung aufrechterhalten. Die Vernetzungsstrategie muss dabei so gewählt werden, dass die Vernetzung nicht unter den Bedingungen der Schmelzkristallisation abläuft, sondern

erst nachträglich aktiviert werden kann. Das Vorläufermaterial muss während der verschiedenen Verarbeitungsschritte (Synthese, Ausfällen, Trocknen, Mahlen, Extrudieren, Organisation in der Schmelze) unvernetzt und damit verarbeitbar bleiben. Die anschließende Vernetzung soll es dann ermöglichen, die Folien mechanisch robust und elastisch zu gestalten. In früheren Studien wurde hierfür bereits eine nachträgliche Photovernetzungsstrategie mit Benzophenon und eine Thermovernetzungsstrategie mit blockierten Diisocyanaten eingesetzt, die in der Lackvernetzung gebräuchlich sind und die mechanischen Eigenschaften der Opalfilme erheblich verbesserten.<sup>[158]</sup> Beide Vernetzungsstrategien sind in Abbildung 25 skizziert.

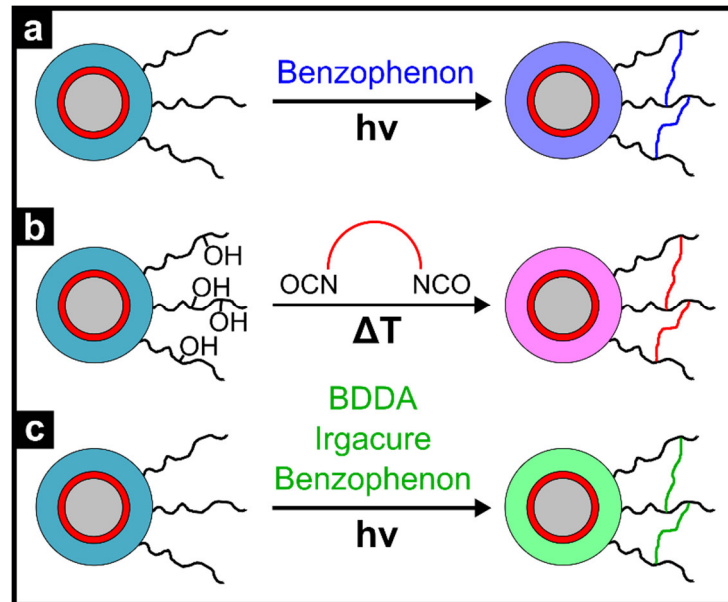


Abbildung 25: Vernetzungsstrategien für elastomere Opalfilme: (a) Photovernetzung von CIS-Partikeln durch Zusatz von Benzophenon, (b) Thermovernetzung von Hydroxy-funktionalisierten CIS-Partikeln durch Zusatz von (blockierten) Diisocyanaten und (c) Photovernetzung von CIS-Partikeln durch Zusatz von Benzophenon, BDDA und Benzophenonderivaten (Irgacure).

Bei der Photovernetzung wird dem Vorläufermaterial aus hart-weichen CIS Partikeln im Extrusionsschritt Benzophenon zugesetzt (Abbildung 25a). Nach der Organisation in der Schmelze werden die Filme durch Bestrahlung mit UV-Licht radikalisch vernetzt. Benzophenon wird dabei zunächst durch die UV-Strahlung aktiviert, worauf es die Ketten in der Filmmatrix angreift, ein Wasserstoffatom von einer Polymerkette abstrahiert und Polymerkettenradikale erzeugt. Durch die Rekombination zweier Polymerkettenradikale bildet sich dann ein Vernetzungspunkt. Ab einer bestimmten Filmdicke ( $>200\ \mu\text{m}$ ) ist die Photovernetzung jedoch unvollständig. Dies führte zu einer schwachen Vernetzung und unbefriedigenden mechanischen Eigenschaften ohne wirklich elastisches Verhalten der Filme. Darüber hinaus mussten die Filme mindestens 10 min bestrahlt werden, um eine moderate Erhöhung der mechanischen Eigenschaften zu erzielen. Die UV-Vernetzung mit Benzophenon ist wegen der unwirtschaftlich langen Bestrahlungszeiten und der ungenügenden Vernetzung der Filme für eine kontinuierliche Herstellung von praxistauglichen Filmen deshalb ungeeignet.

Mit der zweiten Methode der thermischen Vernetzung kann der Film durchgängig vernetzt werden (Abbildung 25b). Hierfür müssen die CIS-Partikel in der Schale mit einem zusätzlichen Monomer, beispielsweise HEMA, funktionalisiert werden (vgl. Kapitel 6.1). Dem Vorläufermaterial wird dann im Extrusionsschritt ein blockiertes Diisocyanat zugesetzt, das bei den Temperaturen der Schmelzorganisation stabil ist und erst nach der Herstellung der Filme durch eine gezielt Temperaturbehandlung die Schutzgruppe abspaltet. Die anschließende Reaktion zwischen den Hydroxy-Funktionen der Filmmatrix und dem Diisocyanat führt zur Ausbildung von Vernetzungspunkten. Blockierte Diisocyanate, die diese Anforderungen erfüllen, werden beispielsweise als Härter für Pulverlacke (Typ Crelan, Bayer AG) angeboten. Die pulverförmigen, physiologisch unbedenklichen kommerziellen Härter lassen sich leicht in die CIS-Partikel durch Extrusion einarbeiten. Darüber hinaus werden sie erst in einem definierten Bereich oberhalb der Verarbeitungstemperatur der CIS-Partikel wirksam. Der spezielle Mechanismus der Thermovernetzung

sowie die erzielbaren mechanischen und optischen Eigenschaften der Filme wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit genauer untersucht. Die Ergebnisse der Studien werden im kumulativen Teil dieser Arbeit (Kapitel 7.1.1) detailliert beschrieben und diskutiert. Auch dieses Verfahren erforderte jedoch unwirtschaftliche Temperaturbehandlungen bei Temperaturen von über 190 °C auf einer Zeitskala von 5-10 min, weshalb auch diese Methode für ein kontinuierliches Verfahren ungeeignet ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, dass der Zusatz von multifunktionellen (Meth-) Acrylatmonomeren in Kombination mit UV-Initiatoren im Extrusionsschritt zu einer die Verarbeitbarkeit der CIS-Partikel enorm verbessert und zum anderen eine anschließende effiziente UV-Vernetzung auf der Grundlage einer radikalischen Polymerisation ermöglicht (Abbildung 25c), ohne die strukturelle Ordnung der Filme zu beeinträchtigen. Im Vergleich zur UV-Vernetzung mit Benzophenon und ohne den Zusatz von Monomeren schreitet die Vernetzung auf der Zeitskala von Sekunden bis hin zu wenigen Minuten voran und gleichzeitig kann eine höhere mechanische Festigkeit der Filme erzielt werden. Darüber hinaus wird durch die schnelle und effiziente Vernetzung die Klebrigkeit der Oberfläche der Opalfilme enorm reduziert, weshalb die PET-Schutzfolien anschließend leicht von den Opalfilmen entfernt werden können. Diese sogenannte Monomervernetzungsstrategie ist deshalb bereits patentiert und wird im Folgenden ausführlich beschrieben und diskutiert.<sup>[454]</sup>

Die Vernetzung unter Zusatz von reaktiven, multifunktionellen Monomeren ist eine etablierte industrielle Technik zur Härtung von Lacken, Druckgrafiken, Klebstoffen, Zahnzementen und anderen Materialien. Die UV-Härtung ist dabei besonders bevorzugt, da es einen sauberen Prozess mit geringen Emissionen ermöglicht und außerdem nur geringe Investitionen erfordert. Eine Vielzahl verschiedener Monomere und Reagenzien sind bereits kommerziell erhältlich, die eine breite Einstellung der Eigenschaften des gehärteten Produkts erlauben. Für die UV-Härtung sind verschiedene chemische Ansätze bekannt, die wohl am besten etablierte Methode ist jedoch die freie radikalische Polymerisation. Jedes Monomer oder Oligomer, das in der Lage ist, radikalisch zu polymerisieren, kann prinzipiell dafür verwendet werden. Besonders geeignet sind Monomere oder Oligomere (oder Mischungen davon) mit Vinyl-, Acryl- oder Methacryl-Gruppen. Die Härtungsreaktion wird dann durch Radikale von lichtempfindlichen Initiatoren („Photoinitiatoren“) entweder durch eine Zerfallsreaktion (Norrish-Typ-I) oder die H-Abstraktion (Norrish -Typ-II) initiiert.<sup>[477]</sup> Beispiele für Norrish-Typ-I-Photoinitiatoren sind Derivate von Benzoinether oder Benzylalkoxyacetophenon.<sup>[477, 478]</sup> Beispiele für Norrish-Typ-II-Photoinitiatoren sind Benzophenon (-Derivate) und Isothioxanthone.<sup>[477, 479]</sup> Die Aushärtung erfolgt durch Polymerisation der ungesättigten Einheiten nach der Bildung von Radikalen durch UV-Strahlung. Die Reaktion ist gegenüber Sauerstoff empfindlich. Die Schutzfolien, der PET-Opal-PET-Sandwichstruktur aus dem Walz- und BIOS-Prozess, sind deshalb für die UV-Härtung besonders vorteilhaft, weil diese dafür sorgen, dass die Folien nicht mit Sauerstoff in Kontakt kommen.

Um dieses Verfahren der UV-Härtung auf Polymer-Opalfilme zu übertragen, musste zunächst die Verarbeitbarkeit in der Schmelze durch eine gezielte Auswahl von Monomeren und Initiatoren gewährleistet werden. Vorteilhafte Eigenschaften der eingesetzten Reaktanden sind dabei:

- Geringe Flüchtigkeit, um die Verarbeitung bei erhöhten Temperaturen zu ermöglichen
- Geringe Toxizität, um praxistaugliche Filme herstellen zu können
- Gute Mischbarkeit mit dem Vorläufermaterial aus CIS-Partikeln
- Signifikante Abnahme der Schmelzviskosität für eine gute Verarbeitbarkeit in der Schmelze
- Hohe Reaktivität für eine effiziente Vernetzung mit kurzen Bestrahlungszeiten
- Gute kommerzielle Verfügbarkeit zu niedrigen Preisen

Des Weiteren mussten die Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften, die chemische Beständigkeit, die Haltbarkeit und die Haftung auf den PET-Schutzfolien berücksichtigt werden, die sowohl von den Monomeren und Initiatoren, als auch dem Vorläufermaterial selbst beeinflusst werden. Um eine optimale Kombination von Eigenschaften zu erzielen, mussten zunächst geeignete Monomere und Initiatoren für die eingesetzten PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-Partikel gefunden werden. Hierfür wurden insbesondere die kommerziell erhältlichen Norrish-Typ-I-Photoinitiatoren des Typs Irgacure der BASF SE (früher CIBA), auf der Basis von Benzoinether- und Benzylalkoxyacetophenon-Derivaten, in



Kombination mit dem Norrish-Typ-II-Photoinitiator Benzophenon eingesetzt, der sich bereits für die Photovernetzung ohne den Zusatz von Monomeren bewährt hatte. Darüber hinaus wurden alle bifunktionalen Monomere aus Abbildung 15 getestet. Besonders bewährt hat sich hierbei die Initiatorkombination aus 1-Hydroxycyclohexylphenylketon (Irgacure 184) oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (Irgacure 1173) mit Benzophenon und BDDA als vernetzendes Monomeres (Abbildung 26).

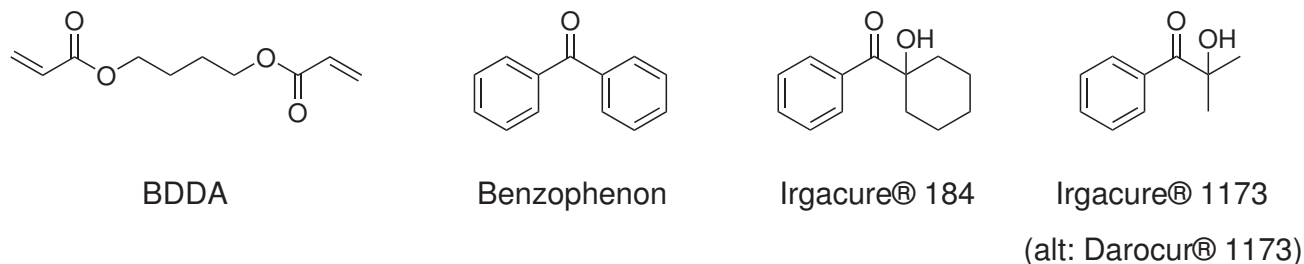


Abbildung 26: Vernetzungsreagenzien für eine nachträgliche UV-Härtung der elastomeren Opalfilme aus dem Walz- und BIOS-Prozess: Butandiol diacrylat (BDDA) als vernetzendes Monomeres und Benzophenon in Kombination mit 1-Hydroxycyclohexylphenylketon (Irgacure 184) oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (Irgacure 1173; früher: Darocur 1173) als Photoinitatorsystem.

Für die Untersuchungen zur UV-basierten Monomervernetzung wurden dem granulierten und additierten Rohmaterial aus Abbildung 17f die Photoinitiatoren (1 wt% Irgacure 184 beziehungsweise 1 wt% Irgacure 1173 und 1 wt% Benzophenon) und BDDA beigemischt, und die hergestellten Mischungen anschließend mit dem Walzprozess (Kapitel 6.2) zu kontinuierlichen Opalfilmen zwischen PET-Schutzfolien ausgewalzt. Das flüssige Irgacure 1173 (Smp.: 4 °C), die ebenfalls bei den erhöhten Verarbeitungstemperaturen aufgeschmolzenen Initiatoren Irgacure 184 (Smp.: 45-49 °C) und Benzophenon (Smp.: 49°C) sowie das flüssige BDDA konnten durch Extrusion leicht in das Vorläufermaterial eingearbeitet werden und bildeten äußerst homogene Mischungen. Während der Verarbeitung im Extruder zeigten sich bereits die großen Vorteile der Monomervernetzung: Die Temperatur des Extruders konnte wegen der Abnahme der Schmelzviskosität mit zunehmendem Anteil an Monomer immer weiter herabgesetzt werden. Die niedrigeren Verarbeitungstemperaturen deuteten somit auf eine verbesserte Fließfähigkeit des Opalpolymeren durch den Zusatz von BDDA hin. Der Zusammenhang zwischen dem Anteil an BDDA ( $w_{\text{BDDA}}$ ) und der Verarbeitungstemperatur ( $T_V$ ) ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Verarbeitungstemperaturen ( $T_V$ ) des Opalpolymeren aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-Partikeln bei verschiedenen Anteilen an BDDA ( $w_{\text{BDDA}}$ ).

$w_{\text{BDDA}} / \text{wt}\%$	$T_V / ^\circ\text{C}$
0	120
5	80
10	65
15	50
32	RT

Die Schmelzen der Mischungen wurden mit steigendem Anteil an BDDA niedrigviskoser und begannen bereits bei viel niedrigeren Temperaturen als üblich zu fließen. Da der Schmelzfluss entscheidend ist für die Organisation der CIS-Partikel wurde dieser genau quantifiziert. In der Industrie wird hierfür insbesondere die Bestimmung der Nullviskosität aus der Messung der Schmelzvolumenfließrate (MVR) herangezogen.<sup>[480]</sup> Die MVR ist dabei ein Maß für die inverse Viskosität. Die Fließfähigkeit der Schmelze mit verschiedenen BDDA-Anteilen wurde mit einem Kapillarrheometer bestimmt, das die Strömung der Polymerschmelze unter Druck durch eine Kapillare misst. Die Messungen wurden bei 90 °C unter einer Last von 21.6 kg und einer Düse mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser  $L/D = 8/2.095$  mm durchgeführt. Die Messung war dabei im Einklang mit dem praktischen Walzverfahren, bei dem das Polymer durch eine dünne Breitschlitzdüse gedrückt wird (vgl. Abbildung 19). Aufgrund der Klebrigkeit

der Mischungen mit Monomeren konnte zwar kein zuverlässiger Wert der MVR ermittelt werden, da sich kein konstanter Wert über die gesamte Messdauer einstellte, dennoch zeigten sich in den MVR des Opalpolymeren mit verschiedenen Anteilen an BDDA signifikante Unterschiede (Abbildung 27).

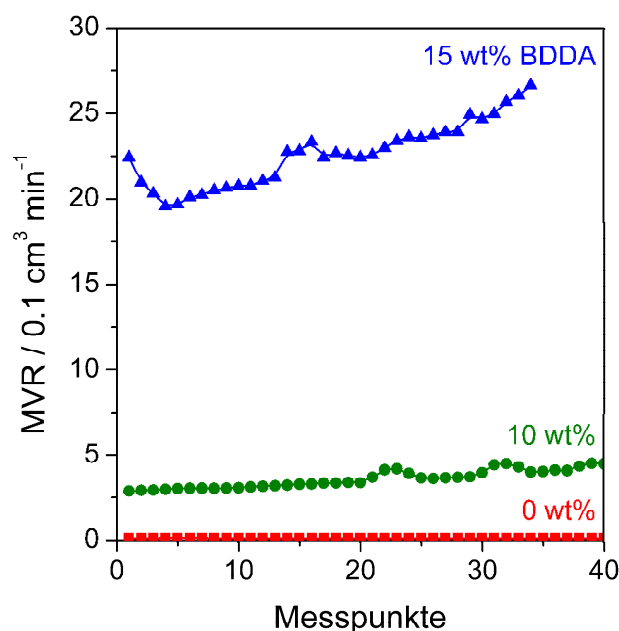


Abbildung 27: Schmelzvolumenfließrate (MVR) von Polymermischungen mit verschiedenen BDDA-Anteilen, gemessen bei 90 °C.

Anhand dieser Messungen wurde bestätigt, dass es möglich ist, die Fließfähigkeit der Opalpolymer-schmelze durch den Zusatz von Monomeren enorm zu steigern. Das Opalpolymer ohne Zusatz von BDDA wies eine extrem niedrige MVR von etwa  $0.1 \text{ cm}^3 \text{ 10 min}^{-1}$  auf. Eine derart niedrige MVR ist für sehr hochviskose, hochmolekulare Polymere üblich, die deshalb nur mit der Extrusion verarbeitet werden können.<sup>[480]</sup> Bereits ein Anteil von 10 wt% BDDA erhöhte die MVR auf  $3\text{--}4 \text{ cm}^3 \text{ 10 min}^{-1}$ , die typisch ist für industrielle Polymere, die über verschiedene Prozesse, einschließlich des Spritzgießens, verarbeitet werden.<sup>[480]</sup> Die MVR der Mischung mit 15 wt% BDDA lag im Durchschnitt bei etwa  $22 \text{ cm}^3 \text{ 10 min}^{-1}$ , die damit im Bereich sehr niedrigviskoser kommerzieller Polymere lag.<sup>[480]</sup> Diese Ergebnisse sind für die Filmherstellung äußerst wichtig: Das Opalpolymer kann durch die Zugabe von Monomeren auf die entsprechenden Viskositätsbereiche von Standardpolymeren für industrieübliche Verarbeitungsverfahren eingestellt werden. Außerdem stellte sich heraus, dass die Verbesserung der Fließfähigkeit für die Herstellung dünner Opalfilme mit dem Walzprozess und die Nachordnung mit dem BIOS-Verfahren besonders vorteilhaft ist. Mit dem Walzprozess konnten bei niedrigeren Temperaturen und sonst gleichen Prozessbedingungen wesentlich dünnere Filme hergestellt werden, die anschließend mit der BIOS-Methode bei deutlich höheren Liniengeschwindigkeiten von  $1 \text{ m min}^{-1}$  nachgeordnet werden konnten. Dies entsprach einer fast zehnfachen Steigerung der Geschwindigkeit des BIOS-Prozesses ohne die Ausbildung von hochgeordneten Opalfilmen mit brillanten Strukturfarben zu beeinträchtigen.

Die hergestellten Filme wurden im Anschluss durch UV-Bestrahlung vernetzt. Hierfür wurde eine Quecksilber-Dampflampe in einer Kaltspiegelkonfiguration verwendet. Solche Strahlungsquellen werden in industriellen Prozessen üblicherweise zur UV-Härtung von Beschichtungen eingesetzt. Die Ausgangsleistung der UV-Lampe betrug  $100 \text{ W cm}^{-1}$  und die Bogenlänge der Lampe 10 cm. Die kontinuierlichen PET-Opal-PET-Folien wurden in einem Abstand von 4 cm bestrahlt. Die Erwärmung während der Bestrahlung war mäßig und die Folien wurden nach 3 min Bestrahlung etwa handwarm. Um den Einfluss der Monomervernetzung auf die mechanischen Eigenschaften der Filme zu prüfen, wurde ihr Zugdehnungsverhalten studiert. Hierfür wurden aus den Folien Prüfkörper ausgestanzt und nach dem Entfernen der Schutzfolien mit einer statischen Zugdehnungsprüfmaschine bei Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von  $1 \text{ mm min}^{-1}$  deformiert.

Um die Auswirkungen der Monomervernetzung auf die mechanischen Eigenschaften der Filme mit den bereits etablierten Vernetzungsstrategien vergleichen zu können (vgl. Abbildung 25), wurden zunächst

Filme aus den PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-Partikeln mit 3 wt% BDDA und 2 wt% Photoinitiatoren (Verhältnis Irgacure 1173/Benzophenon = 1/1) hergestellt und für 5 min (2.5 min von jeder Seite) bestrahlt. Bei gleichen Vernetzungszeiten (5 min) und ähnlichen Gehalten von Vernetzungsadditiven wurden außerdem Filme mit der Thermovernetzungsstrategie (3 wt% Crelan UI, 190 °C, 5 min; vgl. Kapitel 7.1.1) und der UV-Vernetzungsstrategie (3 wt% Benzophenon, 2.5 min von jeder Seite) vernetzt. In Abbildung 28a sind die Ergebnisse der Zugdehnungsmessungen der vernetzten Opalfilme im Vergleich zu einem unvernetzten Opalfilm gezeigt.

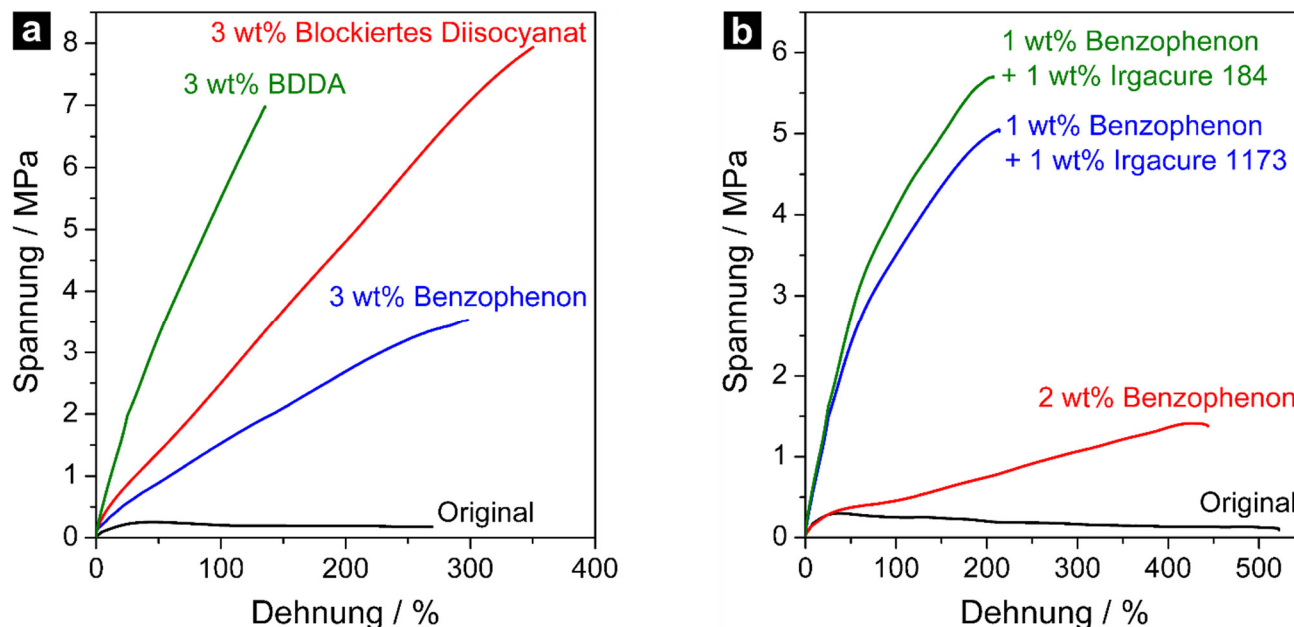


Abbildung 28: (a) Zugdehnungsmessungen von Opalfilmen (90 µm dick) aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-Partikeln, die mit den verschiedenen Vernetzungsstrategien, der Monomervernetzung (3 wt% BDDA, 1 wt% Irgacure 1173, 1 wt% Benzophenon, 2 x 2.5 min, 100 W/cm), der Thermovernetzung (3 wt% Crelan UI, 190 °C, 5 min) und der UV-Vernetzung (3 wt% Benzophenon, 2 x 2.5 min, 100 W/cm) vernetzt wurden, im Vergleich zu einem unvernetzten Opalfilm. (b) Zugdehnungsmessungen von Opalfilmen (90 µm dick) mit 5 wt% BDDA und verschiedenen Initiator-Mischungen, nach einer Bestrahlung von 2 x 15 s (100 W/cm).

Wie die Zugdehnungskurve des unvernetzten Films in Abbildung 28a belegt, erwies sich der unvernetzte Film nicht als Elastomer. Die Spannung steigt bei zunehmender Dehnung zwar erst an, sinkt dann aber wieder ab. Dieser Verlauf kennzeichnet nicht einen elastischen Festkörper, sondern vielmehr eine hochzähe, viskoelastische Flüssigkeit. Beim unvernetzten Film ist bereits bei einer Dehnung von  $\varepsilon = 30\%$  die Grenze der Elastizität mit einer maximalen Zugfestigkeit von nur  $\sigma = 0.25$  MPa erreicht, die durch die elastische Dehnung des Schlaufennetzwerkes bewirkt wird. Bei höheren Dehnungen begann der Film bereits zu fließen, was an der irreversible Verformung des Prüfkörpers bis zur Bruchdehnung von  $\varepsilon = 270\%$  zu erkennen war. Im Gegensatz dazu zeigen die Zugdehnungskurven der vernetzten Filme (Abbildung 28a) einen kontinuierlichen Anstieg der Spannung bis zu Endspannungen von 3 - 8 MPa bei Dehnungen von weit über  $\varepsilon = 100\%$ . Diese Ergebnisse belegen, dass die Filme, von der UV-Vernetzung mit Benzophenon, über die thermische Vernetzung mit einem blockierten Diisocyanat bis hin zur Monomervernetzung, bei gleichbleibender Vernetzungsdauer von 5 min, immer zugfester werden. Die vernetzten Filme sind also viel steifer und die permanente Verformung der Filme unter mechanischer Belastung wird effektiv unterdrückt. Der mit 3 wt% BDDA vernetzte Film zeigt einen kontinuierlichen Anstieg der Spannung bis zur Bruchdehnung von mehr als  $\varepsilon = 100\%$ . Dieser Film besitzt somit einen höheren E-Modul als die mit 3 wt% Benzophenon oder mit 3 wt% blockiertem Diisocyanat vernetzten Filme. Der Vergleich der verschiedenen Vernetzungsstrategien beweist eindrücklich, dass die Monomervernetzung, bei gleichbleibenden Vernetzungszeiten, zu höheren Festigkeiten der Filme führt, wodurch generell steifere Filme erhalten werden können.

Nachdem die erhöhte Effizienz der neuen Monomervernetzungsstrategie unter Beweis gestellt werden konnte, wurden im nächsten Schritt verschiedene Initiatorkombinationen getestet. Aus Vorversuchen

konnten Kombinationen der Initiatoren aus Abbildung 26 als die Aktivsten und Vielversprechendsten identifiziert werden. Abbildung 28b zeigt Ergebnisse der Zugdehnungsmessungen von Opalfilmen mit 5 wt% BDDA und verschiedenen Mischungen von Photoinitiatoren. Die gewalzten Filme wurden dabei nur 30 s (15 s von jeder Seite) bestrahlt. Wie zu erwarten, zeigt die Zugdehnungsmessung des bestrahlten Films ohne den Zusatz von Photoinitiatoren ebenfalls den Kurvenverlauf einer viskoelastischen Flüssigkeit (Abbildung 28b). Bei einer Dehnung von  $\varepsilon = 30\%$  beginnt der Film zu fließen und sich plastisch zu verformen, jedoch aufgrund des Zusatzes von 5 wt% BDDA bis zu einer deutlich höheren Bruchdehnung von  $\varepsilon = 520\%$ . Der Kurvenverlauf des bestrahlten Films mit 2 % Benzophenon ähnelt dagegen bereits dem eines vernetzten Elastomers. Die Spannung steigt mit zunehmender Dehnung, bis bei einer Dehnung von  $\varepsilon = 450\%$  die Elastizitätsgrenze erreicht ist und der Film dann bis zum Bruch fließt. Dies deutet auf eine unvollständige Vernetzung hin, die aufgrund des alleinigen Einsatzes des Norrish-Typ-II-Photoinitiators Benzophenon nicht durch eine radikalische Polymerisation, sondern nur durch H-Abstraktion und Radikalrekombination bewirkt wird. Erst der Einsatz der Norrish-Typ-I-Photoinitiatoren Irgacure 184 und Irgacure 1173 in Kombination mit dem Norrish-Typ-II-Photoinitiator Benzophenon ermöglichte eine effiziente Vernetzung. Bereits bei der kurzen Vernetzungsdauer von nur 30 s zeigen die Zugdehnungskurven einen kontinuierlichen Anstieg der Spannung über eine Dehnung von mehr als  $\varepsilon = 200\%$ , bis zu Endspannungen von etwa 5 - 6 MPa. Die zugrundeliegenden Mechanismen der Monomervernetzung sind noch nicht vollständig erforscht und aufgeklärt. Jedoch deuten erste Untersuchungen darauf hin, dass eine Pfropfreaktion des Monomeren und des Opalpolymeren durch eine Kombination von radikalischer Polymerisation, H-Abstraktion und Radikalrekombination die effiziente Vernetzung bewirkt. Wie die Zugdehnungsmessungen in Abbildung 28b belegen, ist die Mischung von Benzophenon und Irgacure 184 zwar etwas wirksamer, jedoch kann die Mischung von Benzophenon und des flüssigen Irgacure 1173 homogener in das Opalpolymere eingearbeitet werden und ist deshalb für die Verarbeitungstechnologie besser geeignet. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde deshalb immer das Initiatorsystem Benzophenon/Irgacure 1173 (Verhältnis 1/1) mit einem Anteil von 2 wt% im Opalpolymeren verwendet.

Da für eine industrielle Umsetzung möglichst kurze Vernetzungszeiten erwünscht sind, wurde zunächst der Einfluss der Bestrahlungszeiten auf die mechanischen Eigenschaften der Opalfilme untersucht. Abbildung 29a zeigt die Ergebnisse der Zugdehnungsmessungen von Opalfilmen mit 5 wt% BDDA und 2 wt% Photoinitiatoren (Benzophenon/Irgacure 1173) nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten.

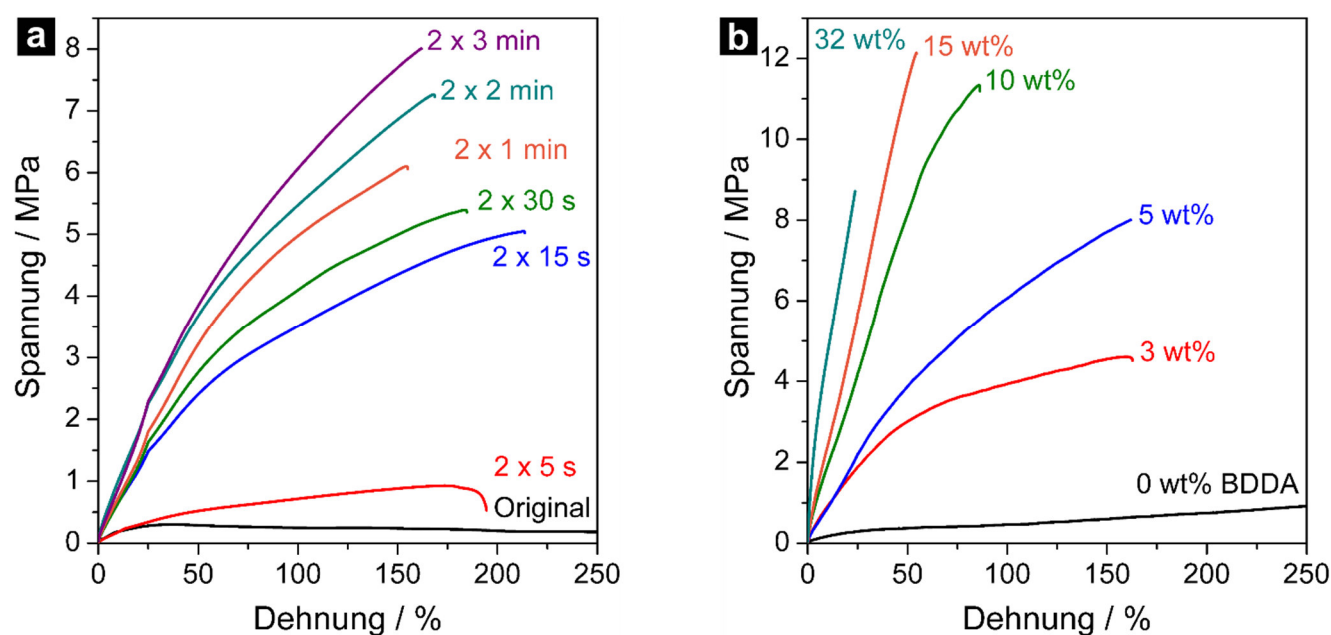


Abbildung 29: Zugdehnungsmessungen von Opalfilmen (90  $\mu\text{m}$  dick) aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-Partikeln mit (a) 5 wt% BDDA, 1 wt% Irgacure 1173, 1 wt% Benzophenon nach verschiedenen Bestrahlungszeiten (100 W/cm) und (b) verschiedenen Anteilen an BDDA, 1 wt% Irgacure 1173, 1 wt% Benzophenon bei einer Bestrahlungszeit von 6 min (3 min von jeder Seite bei 100 W/cm).



Während der Film nach nur 10 s (5 s von jeder Seite) Bestrahlungszeit noch unvollständig vernetzt ist und deshalb nach Erreichen der Elastizitätsgrenze bei einer Dehnung von  $\varepsilon = 180\%$  zu fließen beginnt, ist ab einer Bestrahlungszeit von 30 s (15 s von jeder Seite) eine signifikante Zunahme der Zugfestigkeit zu beobachten, die einen zunehmenden Vernetzungsgrad anzeigt. Die Vernetzungsreaktion ist zwar nach einer Bestrahlungsdauer von 6 min erst vollständig abgeschlossen, jedoch sind die Unterschiede in der Festigkeit der Opalfilme zwischen einer Bestrahlungsdauer von 30 s und 6 min nur wenig ausgeprägt. Eine Bestrahlungsdauer von 30 s, die leicht mit den Liniengeschwindigkeiten des Walz- und des BIOS-Prozesses von 1 m/min erreicht werden können, sollte deshalb ausreichen, um mechanisch stabile und praxistaugliche Filme kontinuierlich herstellen zu können. Darüber hinaus stellte sich die Frage, ob die mechanischen Eigenschaften der Opalfilme durch die schnelle und effektive Monomervernetzung für verschiedene Anforderungsprofile maßgeschneidert werden können. Hierfür wurden insbesondere die Auswirkungen des Monomeranteils auf die mechanischen Eigenschaften der Filme untersucht. Für die Untersuchungen wurden Filme mit Gewichtsanteilen von 0, 3, 5, 10, 15 und 32 wt% an BDDA hergestellt und einer Bestrahlung von 6 min ausgesetzt. Abbildung 29b beweist die extreme Variabilität der Monomervernetzungsstrategie. Die Opalfilme werden mit zunehmendem Anteil an BDDA zugfester und steifer. Die mechanischen Eigenschaften der Filme können dabei in einem weiten Bereich der Bruchdehnungen von  $\varepsilon = 40 - 250\%$  bis zu Endspannungen im Bereich von 1 - 12 MPa gezielt eingestellt werden. Während die vernetzten Filme mit 0 - 5 wt% BDDA bis zum Erreichen ihrer Bruchdehnung einen ähnlichen Kurvenverlauf aufweisen, sind die vernetzten Film mit 10 - 32 wt% BDDA viel härter und die Zugdehnungskurven zeigen über weite Bereiche einen linearen Verlauf. In diesem linearen Bereich werden die Filme nur elastisch gedehnt, sodass diese nach der Entlastung wieder vollständig in ihren Ausgangszustand relaxieren. Die Filme sind somit über weite Bereiche vollkommen elastisch.

Der große Nachteil der UV-Vernetzung war bislang, dass die Vernetzung wegen der geringen Tiefenwirkung der UV-Strahlung ab einer bestimmten Filmdicke ( $>200\ \mu\text{m}$ ) unvollständig war, was zu unbefriedigenden mechanischen Eigenschaften ohne wirklich elastischem Verhalten der Filme führte. Einen sehr großen Einfluss auf die Effizienz der UV-Vernetzung hatte außerdem die dem Opalpolymer zugesetzten Nanorußpartikel des Typs Spezialschwarz 4 (Evonik), die die UV-Strahlung stark absorbierten. Im Folgenden wurden deshalb der Einfluss des Rußanteils und der Filmdicke auf die Monomervernetzung genauer untersucht. Abbildung 30 zeigt Zugdehnungsmessungen von Opalfilmen mit 5 wt% BDDA und verschiedenem Rußgehalt (0.05 - 0.5 wt%) sowie von Opalfilmen mit 15 wt% BDDA und verschiedenen Filmdicken (90 - 250  $\mu\text{m}$ ).

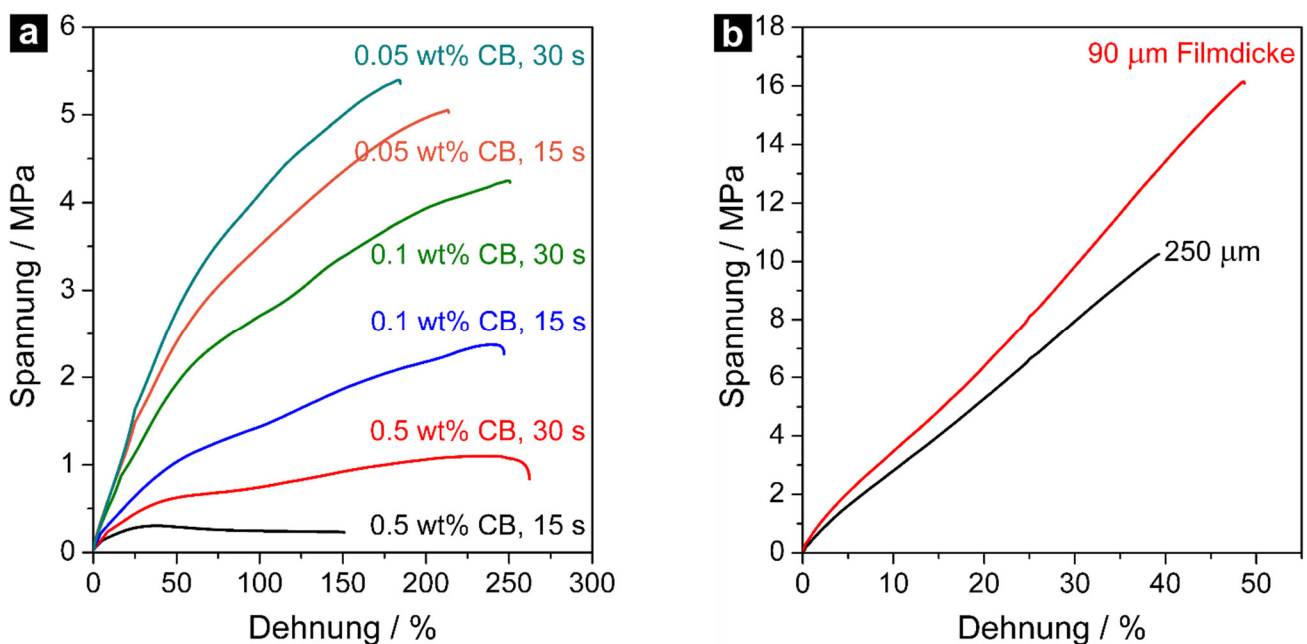


Abbildung 30: Zugdehnungsmessungen von (a) Opalfilmen (90  $\mu\text{m}$  dick) aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-Partikeln mit verschiedenen Anteilen an Nanorußpartikeln, 5 wt% BDDA, 1 wt% Irgacure 1173, 1 wt% Benzophenon nach verschiedenen Bestrahlungszeiten und (b) Opalfilmen aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-Partikeln verschiedener Filmdicken mit 15 wt% BDDA, 1 wt% Irgacure 1173, 1 wt% Benzophenon bei einer Bestrahlungszeit von 6 min (3 min von jeder Seite).

---

Wie zu erwarten war, zeigt der Film mit geringstem Anteil an Ruß die größte Zugfestigkeit (Abbildung 30a), die als Maß für den Grad der Vernetzung herangezogen wurde. Leider ist auch deutlich zu erkennen, dass der Vernetzungsgrad mit steigendem Rußanteil bei gleichbleibender Bestrahlungszeit stark absinkt. Auch eine Verdoppelung der Bestrahlungszeit von 30 s auf 60 s kann die verringerte Vernetzungseffizienz durch die Verdopplung des Rußgehaltes nicht kompensieren. Dies gilt es für die Herstellung von Filmen mit höherem Rußgehalt zu berücksichtigen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde jedoch immer ein Rußgehalt von 0.05 wt% gewählt. Die Untersuchungen zur Vernetzungseffizienz in Abhängigkeit der Filmdicke (Abbildung 30b) bestätigen, dass die UV-Vernetzungsstrategie für dünnere Filme besonders vorteilhaft ist. Die UV-Strahlung wird durch den Film absorbiert. Die exponentielle Abnahme der Strahlungsintensität mit zunehmender Filmtiefe erschwert die Durchhärtung dickerer Filme. Erwartungsgemäß ist der dickere Film weniger zugfest, was auf die unvollständige Vernetzung des Materials in der Tiefe des Films zurückgeführt werden kann.

Die hier vorgestellte Monomervernetzung, unter Zusatz von multifunktionellen (Meth-)Acrylatmonomeren in Kombination mit UV-Initiatoren, ermöglicht somit zum einen eine verbesserte Verarbeitbarkeit der CIS-Partikel und zum anderen eine schnelle und effiziente UV-Vernetzung. Die erhöhte Fließfähigkeit durch den Zusatz von Monomeren ist insbesondere für die Herstellung dünner Opalfilme mit dem Walzprozess (Kapitel 6.2) und die Nachordnung mit dem BIOS-Verfahren (Kapitel 6.3) vorteilhaft. Mit dem Walzprozess konnten bei niedrigeren Temperaturen und sonst gleichen Prozessbedingungen wesentlich dünnere Filme hergestellt werden, die anschließend mit der BIOS-Methode bei deutlich höheren Liniengeschwindigkeiten nachgeordnet werden konnten. Im Vergleich zur UV-Vernetzung mit Benzophenon, ohne den Zusatz von Monomeren, schreitet die Monomervernetzung sehr viel rascher voran und es kann eine höhere mechanische Festigkeit der Filme erzielt werden. Darüber hinaus wird durch die schnelle und effiziente Vernetzung die Klebrigkeit der Oberfläche der Opalfilme enorm reduziert, weshalb die PET-Schutzfolien anschließend leicht von den Opalfilmen entfernt werden können. Die mechanischen Eigenschaften der Filme können außerdem über den Anteil an zugesetztem Monomer, von vollkommen plastischem bis hin zu vollkommen elastischem Verhalten, für verschiedene Anforderungsprofile maßgeschneidert werden. Bisher wurden zwar nur wenige Kombinationen von Opalpolymeren, Monomeren und Photoinitiatoren getestet, jedoch ist von verschiedenen Herstellern eine große Vielfalt verschiedener Monomere und Reagenzien bereits kommerziell erhältlich, die eine noch breitere Einstellung der Eigenschaften ermöglichen sollten. Aufgrund der äußerst schnellen Vernetzungsreaktion sollte sich dieses Verfahren auch leicht in die kontinuierliche Verarbeitungstechnologie integrieren lassen, so dass nun praxistaugliche Filme auf der Kilometerlängenskala mit exzellenten optischen Eigenschaften hergestellt werden können. Die optischen Eigenschaften der Filme werden im nachfolgenden Kapitel ausführlich beschrieben und diskutiert.

## 6.5. Optische und mechano-optische Eigenschaften

In den elastomeren Opalfilmen ordnen sich die sphärischen CIS-Partikel in der Schmelze zu hexagonalen Schichten an, die sich zu dichtest-gepackten 3D-Strukturen übereinanderstapeln (Kapitel 6.2). Aus vorangegangenen Studien liegen bereits Informationen über die kristalline Struktur der elastomeren Opalfilme vor. Anhand von elektronenmikroskopischen Untersuchungen, der Analyse der optischen Eigenschaften sowie SAXS-Messungen konnte bestätigt werden, dass in den elastomeren Opalfilmen, sowohl aus dem Pressverfahren als auch aus dem Walz- und BIOS-Prozess, überwiegend eine fcc-Struktur vorherrscht.<sup>[119, 233, 234, 453]</sup> Die hexagonalen (111)-Schichten liegen in der fcc-Struktur senkrecht zur Filmoberfläche in ABC-gestaffelter Anordnung im Abstand  $a_{111}$  (der Periode) aufeinander (vgl. Abbildung 8). Die weiteren (hkl)-Ebenen sind unterschiedlich zur Filmoberfläche orientiert. Die Perioden  $a_{hkl}$  der verschiedenen (hkl)-Ebenen können nach Gleichung 9 berechnet werden.

$$a_{hkl} = d \sqrt{\frac{2}{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Gleichung 9}$$

Gleichung 9 gilt jedoch nur für harte Kugeln, die in der fcc-Struktur in einer dichtesten Kugelpackung vorliegen, wobei der Abstand  $d$  zwischen zwei Kugeln und der Durchmesser  $D$  der Kugeln exakt übereinstimmen. Bei den hart-weichen CIS-Partikeln fließen die weichen Schalen jedoch zu einer Matrix zusammen, in der die harten Kerne in regelmäßigen Abständen im Film verteilt vorliegen. Der Abstand der Kerne in den elastomeren Opalfilmen  $d_{\text{Film}}$  ist deshalb etwas geringer als der Kugeldurchmesser, wobei  $D$  in diesem Fall dem mittleren Gesamtdurchmesser der CIS-Partikel entspricht (Gleichung 10), der beispielsweise aus TEM-Untersuchungen ( $D_{\text{TEM}}$ ) bestimmt werden kann (vgl. Kapitel 6.1).<sup>[118, 119]</sup>

$$d_{\text{Film}} = D \sqrt[3]{\frac{\pi}{3\sqrt{2}}} \cong 0.9 D, \quad \text{Gleichung 10}$$

Wie in Kapitel 3.2 ausführlich erläutert, beruhen die optischen Eigenschaften der elastomeren Opalfilme auf der resonanten Bragg-Streuung an diesen ausgezeichneten Netzebenen, die starke Farbeffekte verursacht. Einfallendes weißes Licht wird dabei zunächst beim Eintritt in den Opalfilm an der Filmoberfläche gebrochen, dann wird das Licht an den verschiedenen Netzebenen gerichtet gestreut und dabei gebeugt, anschließend wird das Licht beim Austritt aus den Opalfilm nochmals gebrochen und dann als Farbe reflektiert.<sup>[118, 119, 481-484]</sup> Die Wege des Lichts beim Eintritt und beim Austritt des Filmes nach der Reflexion an der (111)-Ebene sind in Abbildung 31 skizziert. Auch Reflexionen an anderen (hkl)-Ebenen des fcc-Gitters sind angedeutet.

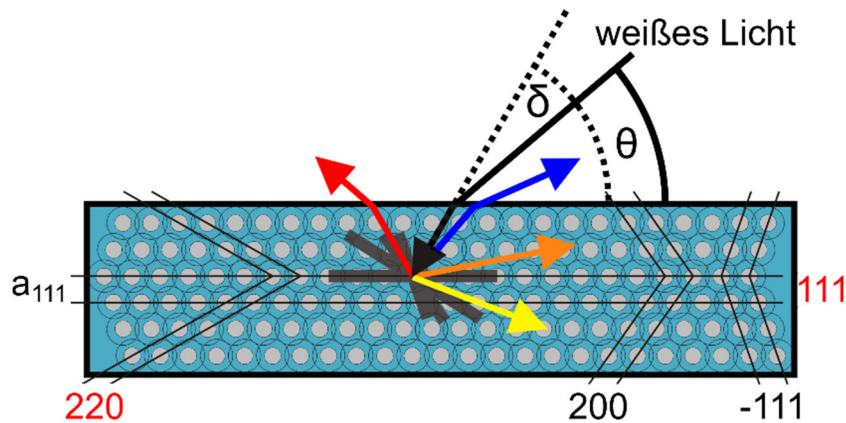


Abbildung 31: Seitenansicht eines elastomeren Opalfilms mit eingezeichneten (hkl)-Ebenen und Pfad von weißem Licht, das farbselektiv an den Netzebenen reflektiert wird (Lichteinfallswinkel  $\theta$  in Luft und  $\delta$  im Opal).

Die Lichtbrechung und Beugung an den Opalfilmen können mit den Theorien von Snellius und Bragg beschrieben werden. Das Snellius-Gesetz beschreibt die Brechung von Licht an der Oberfläche transparenter Filme, wobei sich die Richtung des Lichts nach dem Eintritt in das Material ändert (Abbildung 31, schwarzer Pfeil). Mithilfe des Snellius-Brechungsgesetzes kann der Winkel  $\delta$ , auf den das Licht nach dem Eintritt in das Material abgelenkt wird, aus dem Einfallswinkel  $\theta$  des Lichts und dem mittleren Brechungsindex des Materials  $n_{\text{eff}}$  berechnet werden (Gleichung 11).

$$\cos \delta = \frac{\cos \theta}{n_{\text{eff}}} \quad \text{Gleichung 11}$$

Nach dem Eintritt in den Opalfilm wird das weiße Licht an den verschiedenen Netzebenen gebeugt und dann nochmals nach Snellius an der Filmoberfläche gebrochen. Allerdings wird nur das an der (111)- und (220)-Ebene gebeugte Licht anschließend von den Filmen farbselektiv reflektiert. Das an der (200)- und (-111)-Ebene gebeugte Licht (Abbildung 31, gelber und oranger Pfeil) wird hingegen vor dem Austritt aus dem Film an der Oberfläche totalreflektiert und kann den Opalfilm nicht wieder verlassen.<sup>[118]</sup> Die Reflexionen an den (200)- und (-111)-Ebenen tragen deshalb nicht zu den Farbeffekten der Opalfilme bei. Die Farbeffekte der elastomeren Opalfilme beruhen also nur auf der Beugung des Lichts an der (111)-Ebene (Abbildung 31, roter Pfeil) und der (220)-Ebene (Abbildung 31, blauer Pfeil). Da sich die Perioden und somit die Wellenlängen des reflektierten Lichts dieser beiden Netzebenen jedoch sehr stark unterscheiden ( $a_{111} \gg a_{220}$ ;  $\lambda_{111} \gg \lambda_{220}$ ), können keine Filme realisiert werden, die gleichzeitig sichtbare Farbreflexionen von der (111)-Ebene und der (220)-Ebene zeigen.<sup>[119]</sup> Erst wenn die Reflexion der (111)-Netzebene weit im Infrarotbereich liegt, kann eine Reflexion an den (220)-Netzebenen beobachtet werden.<sup>[119]</sup> Die sichtbare Reflexion und damit die Farbe der elastomeren Opalfilme geht somit meistens von den (111)-Ebenen der Filme aus. Nachfolgend wird deshalb nur noch die farbselektive Reflexion an der (111)-Ebene berücksichtigt. Erfüllt die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtstrahls die Bragg-Gleichung (Gleichung 2), kann eine Beugung des Lichts an der (111)-Ebene beobachtet werden. Licht mit Wellenlängen, das die Bragg-Bedingung nicht erfüllt, kann das Material jedoch ungehindert passieren, weshalb in Transmission die komplementäre Farbe erscheint. Aufgrund der Lichtbrechung an der Filmoberfläche ist der Winkel  $\delta$  aus der Bragg-Gleichung nicht identisch mit dem Einstrahlwinkel  $\theta$  des Lichts. Unter Berücksichtigung des Snelliusschen Brechungsgesetzes (Gleichung 11) ergibt sich für die an der (111)-Ebene reflektierte Farbe

$$\lambda_{111} = 2a_{111} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \cos^2 \theta}, \quad \text{Gleichung 12}$$

wobei  $\theta$  nun dem Winkel des einfallenden Lichts entspricht, unter dem das Licht auf den Opal trifft (Gleichung 12). Die Wellenlänge des an der (111)-Ebene reflektierten Lichts hängt jetzt sowohl von der Periode der (111)-Ebene  $a_{111}$  und dem effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  als auch vom Einstrahlwinkel  $\theta$  des Lichts ab. Die Periode  $a_{111}$  wird durch den mittleren Durchmesser  $D$  der CIS-Partikel bestimmt und kann durch einsetzen von Gleichung 10 in Gleichung 9 in Abhängigkeit von  $D$  berechnet werden (Gleichung 13).

$$a_{111} = D \sqrt[3]{\frac{\pi}{3\sqrt{2}}} \sqrt{\frac{2}{3}} \cong 0.74 D \quad \text{Gleichung 13}$$

Der effektive Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  der elastomeren Opalfilme kann nach Gleichung 4 aus den Volumenanteilen  $\phi_i$  und den Brechungsindizes  $n_i$  der Polymere in den jeweiligen Phasen (Tabelle 4) der PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-CIS-Partikel berechnet werden (Gleichung 14), wobei ein hundertprozentiger Umsatz der eingesetzten Monomere aus der Basisrezeptur (Tabelle 1) angenommen wird.

Tabelle 4: Volumenanteile  $\phi$  und Brechungsindizes  $n$  der Polymere in PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-CIS-Partikeln.

Phase	Polymer	$\phi_i$ / %	$n_i$
C	PS	29.6	1.59
	PBDDA	3.0	1.46
I	PEA	10.0	1.47
	PALMA	1.2	1.44
S	PEA	40.4	1.47
	PiBMA	14.1	1.48
	PHEMA	1.7	1.44

$$n_{\text{eff}} = \sum_i \phi_i n_i = 1.53 \quad \text{Gleichung 14}$$

Durch Einsetzen des effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  (Gleichung 14) und des genäherten Ausdrucks für die Periode  $a_{111}$  (Gleichung 13) in die kombinierte Bragg-Snellius-Gleichung (Gleichung 12) ergibt sich eine modifizierte Bragg-Gleichung für die Wellenlänge des von der (111)-Ebene reflektierten Lichts  $\lambda_{111}$  der elastomeren Opalfilme aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-CIS-Partikeln in Abhängigkeit des mittleren Partikeldurchmessers  $D$  und des Winkels  $\theta$  des einfallenden Lichts (Gleichung 15).

$$\lambda_{111} \cong 1.48 D \sqrt{2.34 - \cos^2 \theta} \quad \text{Gleichung 15}$$

Die reflektierte Farbe eines elastomeren Opalfilms bei senkrechtem Lichteinfall ( $\theta = 90^\circ$ ) und Blickwinkel wird also von der Größe  $D$  der CIS-Partikel bestimmt. Diese kann somit durch eine Variation des mittleren Partikeldurchmessers  $D$  (vgl. Tabelle 2) auf alle Farben des Regenbogens eingestellt werden und auch in den UV- oder IR-Bereich verschoben werden. Nach Gleichung 15 reflektieren Opalfilme aus ungefähr 170-350 nm großen Partikeln die Farben des sichtbaren Spektrums (380-780 nm). Um dies zu verdeutlichen, wurden aus den verschiedenen Partikelchargen der 10L-Ansätze (Tabelle 2) entsprechend dem in Kapitel 6.2 und Kapitel 6.3 beschriebenen Verfahren Opalfilme hergestellt, die mit 5 % BDDA vernetzt wurden (vgl. Kapitel 6.4). Aus allen CIS-Partikeln konnten homogene Filme mit äußerst brillanten und einheitlichen Reflexionsfarben hergestellt werden. Die optischen Eigenschaften der Filme wurden dann mit der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie untersucht. Die Reflexionsspektren wurden unter senkrechtem Lichteinfall ( $\theta = 90^\circ$ ) mit einem faseroptischen UV/Vis-Spektrometer mit nur einer Linsenoptik gemessen, die gleichzeitig sowohl als Kollimator für das einfallende als auch als Objektiv für das reflektierte Licht wirkt (Littrow-Konfiguration). Als Lichtquelle wurde eine Deuterium-Wolfram-Halogenlampe verwendet, die unter anderem Licht im sichtbaren Spektrum erzeugt (320-1100 nm). Die Reflexionsspektren sowie Fotos der verschiedenen Filme sind in Abbildung 32 gezeigt, die die hohe Qualität der verschieden großen CIS-Partikel beweisen.

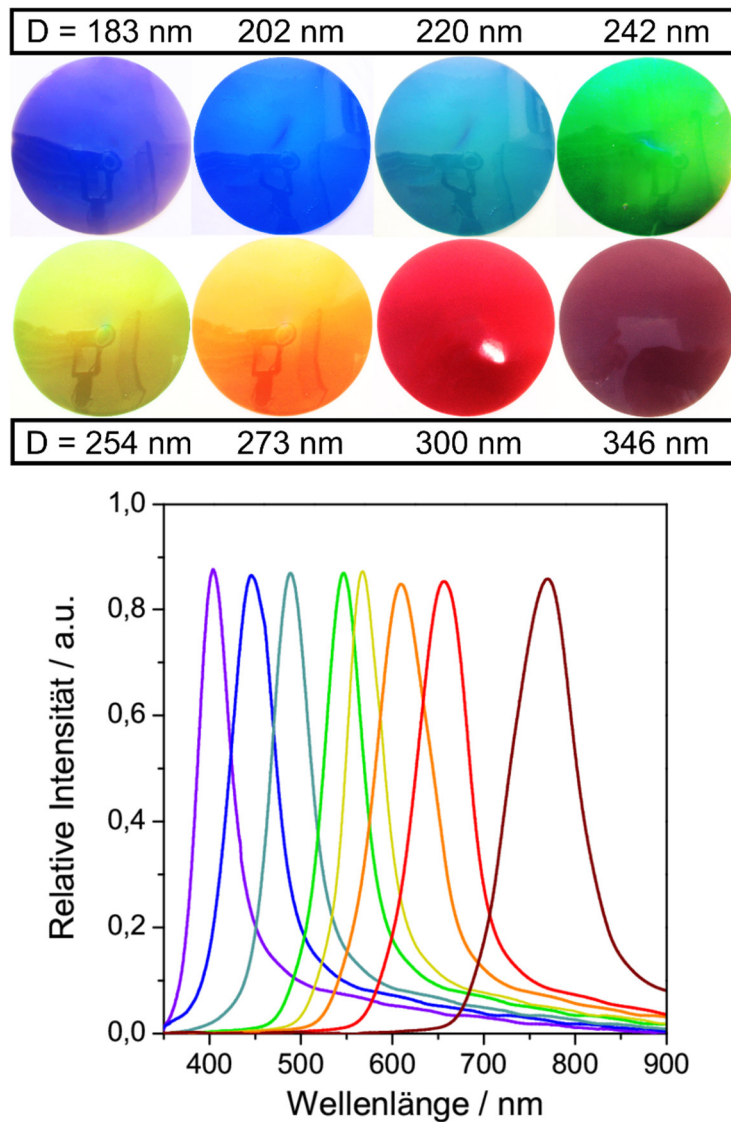


Abbildung 32: Fotos von freitragenden, weichen und vernetzten Opalfilmen aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-CIS-Partikeln unterschiedliche Partikelgrößen  $D$  und UV/Vis-Reflexionsspektren der entsprechenden Opalfilme.

Wie aus den Reflexionsspektren der Filme in Abbildung 32 ersichtlich, verschiebt sich das Maximum der Reflexionspeaks mit zunehmendem Partikeldurchmesser  $D$  zu höheren Wellenlängen. Die Reflexionspeaks sind außerdem trotz des niedrigen Brechungsindexkontrastes zwischen den PS-Kernen und der umgebenden P(EA-co-iBMA)-Matrix von  $\Delta n \cong 0.12$  äußerst intensiv und dabei sehr schmal, sodass die Filme beinahe reine Spektralfarben reflektieren. Die beobachteten Farbeffekte der Filme stimmen dabei sehr gut mit den Reflexionsmessungen überein und die Filme erscheinen entsprechend der Wellenlängen der Peakmaxima violett ( $\lambda_{111} = 402 \text{ nm}$ ), blau ( $\lambda_{111} = 446 \text{ nm}$ ), türkis ( $\lambda_{111} = 488 \text{ nm}$ ), grün ( $\lambda_{111} = 545 \text{ nm}$ ), gelb ( $\lambda_{111} = 567 \text{ nm}$ ), orange ( $\lambda_{111} = 610 \text{ nm}$ ), rot ( $\lambda_{111} = 657 \text{ nm}$ ) und dunkelrot ( $\lambda_{111} = 770 \text{ nm}$ ). Die Reflexionsfarben der Opalfilme können also durch die Variation des Partikeldurchmessers vom gesamten sichtbaren bis in den NIR-Bereich eingestellt werden. Zum Vergleich wurden nach Gleichung 15 der mittlere Partikeldurchmesser  $D_{\text{theo}}$  aus den Peakmaxima der Reflexionsmessungen  $\lambda_{111}$  sowie die Wellenlängen  $\lambda_{\text{theo}}$  des von der (111)-Ebene reflektierten Lichts aus den mittleren Partikeldurchmessern  $D_{\text{TEM}}$  berechnet. Die Ergebnisse für alle Partikelchargen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Ein Vergleich der Werte belegt, dass die gemessenen und die aus den Peakmaxima berechneten mittleren Partikeldurchmesser sehr gut übereinstimmen und dass die Wellenlänge des von der (111)-Ebene reflektierten Lichts sehr gut durch die modifizierte Bragg-Gleichung (Gleichung 15) beschrieben werden.



Tabelle 5: Vergleich der mittleren Partikeldurchmesser und der reflektierten Wellenlänge aus TEM-Untersuchungen ( $D_{\text{TEM}}$ ,  $\lambda_{\text{theo}}$ ) und aus Reflexionsmessungen ( $D_{\text{theo}}$ ,  $\lambda_{111}$ ).

$D_{\text{TEM}} / \text{nm}$	$D_{\text{theo}} / \text{nm}$	$\lambda_{111} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{theo}} / \text{nm}$	Reflexionsfarbe
183	178	402	414	Violett
202	197	446	457	Blau
220	216	488	498	Türkis
242	241	545	548	Grün
254	250	567	575	Gelb
273	271	614	618	Orange
300	290	657	679	Rot
346	340	770	783	NIR

Alle elastomeren Opalfilme reflektieren darüber hinaus winkelabhängig verschiedene Farben. Nach Gleichung 15 verschiebt sich das von der (111)-Ebene reflektierte Licht bei flacheren Einstrahlwinkeln  $\theta$  zu kürzeren Wellenlängen. Die wohl eindrucksvollsten winkelabhängigen Farbeffekte sind insbesondere bei roten Opalfilmen zu beobachten, die durch Abkippen gegen eine Lichtquelle fast alle Farben des sichtbaren Lichtspektrums durchlaufen. Im Folgenden wurden die winkelabhängigen Reflexionen an der (111)-Ebene mit der UV/Vis-Reflexionspektroskopie charakterisiert, die außerdem eine qualitative Analyse der oberflächennahen Ordnung erlauben. Die Messungen wurden mit einem faseroptischen UV/Vis-Spektrometer, gekoppelt an ein 2-Kreis-Goniometer in der  $\theta$ - $2\theta$ -Konfiguration, durchgeführt. Die winkelabhängigen Reflexionsspektren sowie Fotos eines roten Films unter verschiedenen Betrachtungswinkeln sind in Abbildung 33 gezeigt.

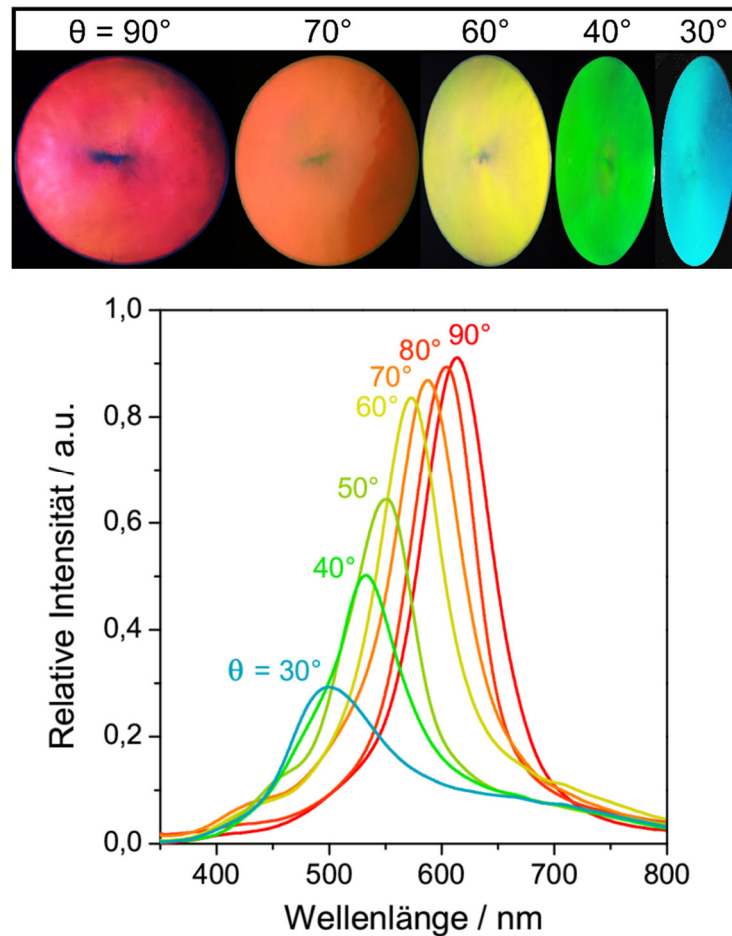


Abbildung 33: Fotos eines freitragenden, weichen und vernetzten roten Opalfilms aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-CIS-Partikeln unter verschiedenen Betrachtungswinkeln  $\theta$  und entsprechende winkelabhängige UV/Vis-Reflexionsspektren des roten Opalfilms.

Die Fotos des roten Opalfilms unter verschiedenen Betrachtungswinkeln belegen eindrucksvoll den effizienten Farbwechsel von Rot über Orange, Gelb und Grün nach Türkis. Der Opalfilm zeigt unter allen Winkeln einheitliche brillante Farbtöne, die auch noch bei sehr flachen Winkeln deutlich erkennbar sind. Jedoch zeigen erst die UV/Vis-Reflexionsspektren, wie stark die Farbeffekte der Opalfilme vom Betrachtungswinkel abhängen (Abbildung 33). Der Bragg-Peak  $\lambda_{111}$  verschiebt sich entsprechend Gleichung 15 bei kleineren Winkeln  $\theta$  zu kürzeren Wellenlängen und überstreicht dabei einen Wellenlängenbereich von über 100 nm. Die Spektren zeigen unter allen Winkeln einen ausgeprägten Bragg-Peak der sowohl die hohe Ordnung der Filme belegt als auch die hohe Fernordnung der Opalfilme beweist. Allerdings nimmt die Peak-Intensität mit zunehmend flacheren Winkeln  $\theta$  ab. Dieser Effekt wurde bereits in Vorgängerarbeiten beobachtet und diskutiert, und kann darauf zurückgeführt werden, dass die Spektren nicht mit polarisiertem Licht gemessen wurden.<sup>[118]</sup> Um die hohe Qualität des fcc-Gitters der Opalfilme zu belegen wurde die Bragg-Wellenlänge  $\lambda_{\text{theo}}$  in Abhängigkeit des Einstrahlwinkels  $\theta$  nach Gleichung 15 berechnet und mit den experimentell ermittelten Werten von  $\lambda_{111}$  aus Abbildung 33 verglichen. Hierfür wurde ein Partikeldurchmesser von  $D_{\text{theo}} = 271$  nm eingesetzt, der auf Grundlage der Reflexionsmessung bei senkrechtem Lichteinfall ( $\theta = 90^\circ$ ) bestimmt wurde. Wie die Ergebnisse aus Tabelle 6 beweisen, stimmen die so bestimmten Werte der Bragg-Wellenlänge sehr gut mit denen aus den Reflexionsmessungen überein. Ein Vergleich beider Werte belegt, dass die Winkelabhängigkeit der Reflektierten Wellenlänge sehr gut durch die modifizierte Bragg-Gleichung (Gleichung 15) beschrieben werden. Wegen der brillanten winkelabhängigen Reflexionsfarben sollten sich die elastomeren Opalfilme primär als reflektierende Farbfolien für den Dekorbereich eignen. Dieser Effekt kann jedoch auch dazu verwendet werden, die Reflexion von Licht einer bestimmten Wellenlänge durch Kippen oder Drehen der Filme reversibel an- und auszuschalten und ist deshalb besonders interessant für zukünftige Anwendungen in allen Bereichen in denen eine richtungsabhängige und steuerbare Lichtreflexion benötigt wird wie beispielsweise in effizienten Lichtleitern, Leuchtdioden oder Solarzellen.

Tabelle 6: Vergleich der Winkelabhängigkeit der Bragg-Wellenlänge aus Reflexionsmessungen ( $\lambda_{111}$ ) und nach Gleichung 15 berechnet ( $\lambda_{\text{theo}}$ ).

$\theta / ^\circ$	$\lambda_{111} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{theo}} / \text{nm}$	Reflexionsfarbe
90	614	614	Rot
80	604	610	Rot-Orange
70	588	598	Orange
60	573	580	Gelb
50	550	557	Gelb-Grün
40	530	531	Grün
30	497	506	Türkis

Neben der winkelabhängigen Reflexionsfarbe besitzen die elastomeren Opalfilme eine zusätzliche, hochinteressante Eigenschaft, nämlich ihre reversible Verformbarkeit unter mechanischer Belastung. Im fertigen Film liegen die harten Kerne der CIS-Partikel kristallisiert in der weichen, dehnbaren Matrix der Schalen vor, die sich unter Zug oder Druck deformieren lässt. Gleichzeitig wird auch das kolloidal-kristalline Gitter deformiert, wodurch die Reflexionsfarbe der Opale gezielt variiert werden kann. Beim Dehnen beispielsweise wird der Film dünner und die Periode  $a_{111}$  verkürzt sich, weshalb die Reflexionsfarbe des an der (111)-Ebene reflektierten Lichts nach Gleichung 12 effektiv ins Blaue verschoben wird. Darauf beruht der mechanochrome Effekt der elastomeren Opalfilme, der bislang jedoch nur mit unvernetzten oder nicht ausreichend vernetzten Filmen realisiert werden konnte. Die Farbe dieser Filme konnte zwar unter mechanischer Belastung wie Druck oder Dehnung verändert werden, jedoch relaxierten die Filme nach der Entlastung nicht wieder vollständig in den Ausgangszustand und blieben permanent verformt. Aufgrund der Weichheit der elastomeren Matrix flossen die Filme bei mechanischer Belastung, verloren dabei ihre kolloidal-kristalline Ordnung und ihre exzellenten mechano-optischen Eigenschaften. Für diese Arbeit war es deshalb wichtig, vollständig reversibel dehnbare elastomere Opalfilme herzustellen, deren optische Eigenschaften unter mechanischer Belastung reversibel geschaltet werden können. Auch



hierfür wurde die effiziente Monomervernetzungsstrategie aus Kapitel 6.4 entwickelt. Die mechanochromen Eigenschaften der Opalfilme wurde von Viel *et al.*<sup>[158]</sup> und Kontogeorgos *et al.*<sup>[452, 485]</sup> ausführlich untersucht. Sie konnten zeigen, dass sich eine Dehnung nicht nur auf den Netzebenenabstand der (111)-Ebene auswirkt, sondern dass das kolloidal-kristalline Gitter anisotrop deformiert wird, wodurch sich die Symmetrie des fcc-Gitters zu einem monoklinen Kristallsystem ändert. Sowohl die Änderung der Symmetrie als auch der Periode des kolloidal-kristallinen Gitters bewirkt also die effektive Blau-Ver-schiebung des reflektierten Lichts. Die anisotrope Deformation des fcc-Gitters der elastomeren Opalfilme bei einer Dehnung  $\varepsilon$  soll in Abbildung 34 veranschaulicht werden.

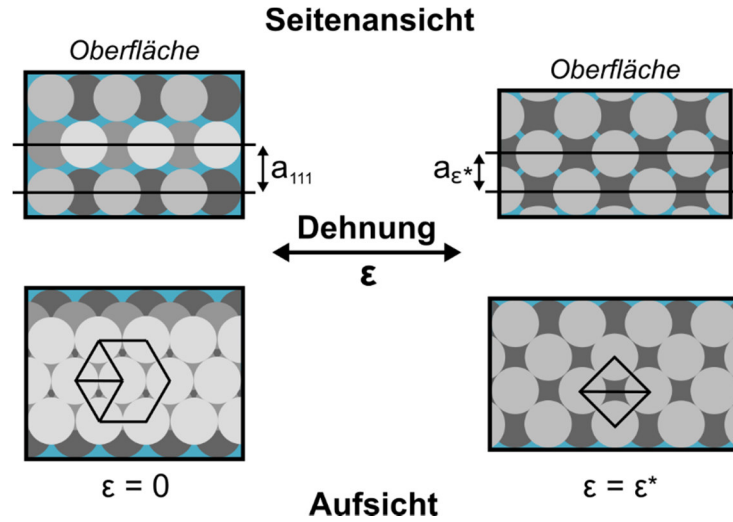


Abbildung 34: Schema der Gitterverformung der elastomeren Opalfilme unter der horizontalen Dehnung  $\varepsilon$ . Die Seitenansicht (oben) zeigt die Stauchung der Periode  $a_{111}$  zu  $a_{\varepsilon^*}$ , die Aufsicht (unten) zeigt die Verzerrung der hexagonalen (111)-Ebene zu einer quadratischen Anordnung.

Die hexagonale Anordnung der Partikel in den Schichten der (111)-Ebene wird unter Zug zunehmend deformiert, bis die Partikel bei der Dehnung  $\varepsilon^*$  eine quadratische Anordnung einnehmen.<sup>[118, 158]</sup> Wegen der gleichzeitig auftretenden Querkontraktion der Filme sinken die Schichten etwas ineinander, wodurch sich der Netzebenenabstand  $a_{111}$  verkleinert und die quadratisch angeordneten Schichten in einem verringerten Abstand  $a_{\varepsilon^*}$  aufeinander liegen. Deshalb verschiebt sich die Reflexionsfarbe entsprechend Gleichung 12 unter zunehmender Dehnung ins Blaue. Die Auswirkungen der Querkontraktion auf den Netzebenenabstand  $a_{\varepsilon}$  und somit auf die reflektierte Wellenlänge  $\lambda_{\varepsilon}$  kann unter der Annahme, dass die makroskopische Deformation vollständig auf das Gitter übertragen wird, nach Gleichung 16 berechnet werden

$$\frac{a_{\varepsilon}}{a_{111}} = \frac{\lambda_{\varepsilon}}{\lambda_{111}} = 1 - \nu\varepsilon, \quad \text{Gleichung 16}$$

wobei die Querkontraktion bei uniaxialer Dehnung  $\varepsilon$  durch die Poissonzahl  $\nu$  berücksichtigt wird.<sup>[158]</sup> Ein homogener Opalfilm wird also bei uniaxialer Dehnung um den Faktor  $(1 + \varepsilon)$  verlängert, wobei sich die Filmdicke gleichzeitig um  $(1 - \nu\varepsilon)$  verringert. Diese Änderung der Filmdicke sollte demnach genau der Änderung der Periode  $a_{\varepsilon}$  entsprechen. Für die elastomeren Opalfilme kann eine Poissonzahl von  $\nu \cong 0.3$  angenommen werden, die häufig in der Literatur für Partikel-gefüllte Elastomere mit hohen Füllgraden gefunden wurde.<sup>[486, 487]</sup> Nach Gleichung 16 sollte eine Dehnung von  $\varepsilon \leq 100\%$  den Bragg-Peak effizient verschieben. Da die vernetzten Opalfilme ein vollständig elastomeres Verhalten zeigten, sollte sich die Reflexionsfarbe der Filme unter mechanischer Belastung und anschließender Relaxation in den Ausgangszustand außerdem vollständig reversibel schalten lassen. Im Folgenden wurden die mechano-optischen Eigenschaften eines mit 5 wt% BDDA vernetzten, roten Opalfilms untersucht, da dieser unter Dehnung den eindruckvollsten Farbwechsel zeigen sollte, der im Idealfall das gesamte sichtbare

Lichtspektrum überstreicht. Die dehnungsabhängigen UV/Vis-Reflexionsspektren wurden bei senkrechtem Lichteinfall ( $\theta = 90^\circ$ ) mit einem faseroptischen UV/Vis-Spektrometer in der Littrow-Konfiguration gemessen. Ein spezieller Probenhalter ermöglichte eine gezielt einstellbare Dehnung des Opalfilms durch eine definierte Drehung eines Schraubgewindes, das vor der Messung kalibriert wurde. Die dehnungsabhängigen Reflexionsspektren sowie Fotos eines roten Films bei verschiedenen Dehnungen sind in Abbildung 35 gezeigt.

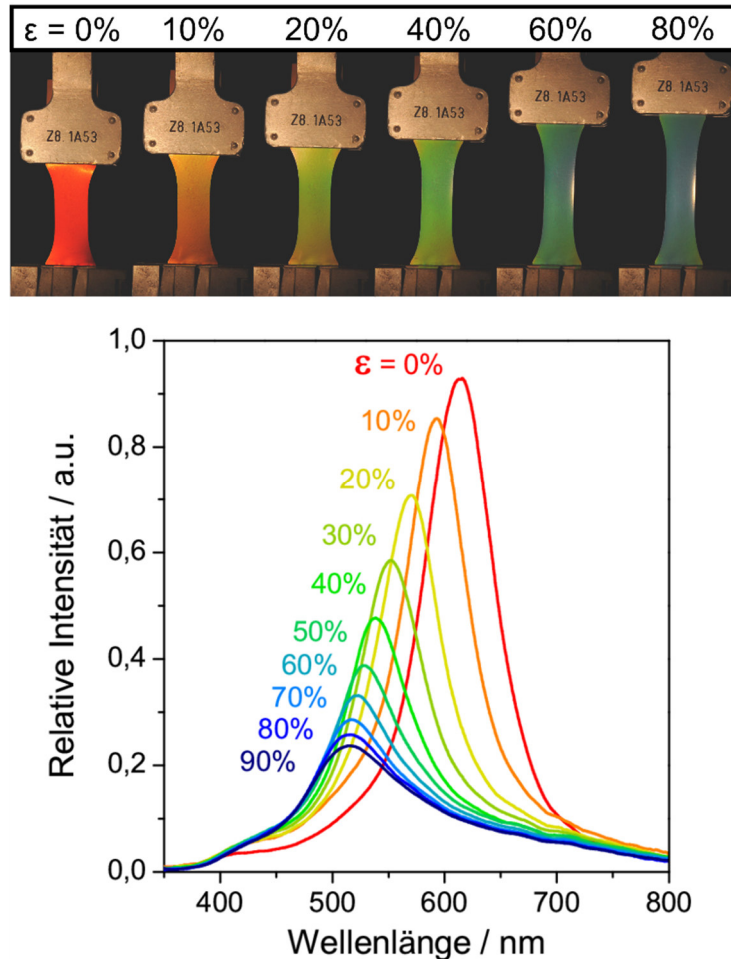


Abbildung 35: Fotos eines freitragenden, weichen und vernetzten roten Opalfilms aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-CIS-Partikeln bei verschiedenen Dehnungen  $\varepsilon$  und entsprechende dehnungsabhängige UV/Vis-Reflexionsspektren des roten Opalfilms.

Wie Abbildung 35 beweist, konnte der vernetzte rote Opalfilm auf annähernd das Doppelte seiner ursprünglichen Länge ( $\varepsilon = 90\%$ ) gestreckt werden. Der Prüfstab deformierte sich dabei mit zunehmender Dehnung fast über seine gesamte Fläche äußerst homogen, was sich in einem effizienten und eindrucksvollen Farbwechsel von Rot über Orange, Gelb, Grün und Türkis nach Blau, mit einheitlichen Farbtönen unter allen Dehnungen äußert. Die Reflexionsspektren sind von deutlichen Bragg-Peaks geprägt, die sich mit zunehmender Dehnung über einen Wellenlängenbereich von etwa 100 nm effizient zu kürzeren Wellenlängen verschieben. Gleichzeitig nimmt die Peak-Intensität mit zunehmender Dehnung deutlich ab und die Peaks werden breiter, was auf die Abnahme der kolloidal-kristallinen Ordnung in dem Film mit zunehmender Dehnung zurückgeführt werden kann. Dennoch sind die Bragg-Peaks bis zu einer Dehnungen von  $\varepsilon = 90\%$  deutlich ausgeprägt, weshalb der Film auch bei hohen Dehnungen noch starke Reflexionsfarben zeigt. Eine Dehnung des Films bewirkte also gemäß Gleichung 12 eine effektive Blauverschiebung des reflektierten Lichts durch das gesamte sichtbare Lichtspektrum. Trotz der großen Deformation war der Farbwechsel wegen der guten Vernetzung vollkommen reversibel. Bei der Relaxation in den Ausgangszustand zeigte der Filme invertierte Farbverschiebungen (Rotverschiebung) und die ursprüngliche Opalstruktur mit identischen optischen Eigenschaften (gleiche Lage und Intensität des

Bragg-Peaks) wurde vollständig wiederhergestellt. Um zu überprüfen, ob die makroskopische Dehnung des Films vollständig auf das Gitter übertragen wird, wurde nachfolgend die dehnungsinduzierte Verschiebung der Bragg-Wellenlänge  $\lambda_\varepsilon^{\text{theo}}$  nach Gleichung 16 berechnet und mit den experimentell ermittelten Werten von  $\lambda_\varepsilon$  aus den Peakmaxima der Reflexionsspektren in Abbildung 35 verglichen. Der Berechnung wurde eine Poissonzahl von  $\nu = 0.3$  sowie die Bragg-Wellenlänge  $\lambda_{111} = 610$  nm zugrunde gelegt, die aus der Reflexionsmessung bei einer Dehnung von  $\varepsilon = 0$  % erhalten wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Vergleich der Dehnungsabhängigkeit der Bragg-Wellenlänge aus Reflexionsmessungen ( $\lambda_\varepsilon$ ) und nach Gleichung 16 berechnet ( $\lambda_\varepsilon^{\text{theo}}$ )

$\varepsilon$ / %	$\lambda_\varepsilon$ / nm	$\lambda_\varepsilon^{\text{theo}}$ / nm	Reflexionsfarbe
0	614	614	Rot
10	593	596	Orange
20	570	577	Gelb
30	552	559	Gelb-Grün
40	538	540	Grün
50	527	522	Blau-Grün
60	521	503	Türkis
70	517	485	Türkis
80	515	467	Blau
90	514	448	Blau

Wie die Ergebnisse aus Tabelle 7 beweisen, stimmt die aus Gleichung 16 mit einer Poissonzahl von  $\nu = 0.3$  bestimmte Verschiebung der Bragg-Wellenlänge sehr gut mit der aus den Reflexionsmessungen überein. Bei höheren Dehnungen ist eine zunehmende Abweichung zu beobachten, wobei die gemessenen Bragg-Wellenlängen  $\lambda_\varepsilon$  immer oberhalb der nach Gleichung 16 berechneten Bragg-Wellenlängen  $\lambda_\varepsilon^{\text{theo}}$  liegen. Die großen Abweichungen könnten sich mit einer zunehmenden Störung der kolloidal-kristallinen Struktur erklären lassen, jedoch spricht dem entgegen, dass die Opalfilme nach der Relaxation in den Ausgangszustand identische optische Eigenschaften aufweisen. Dies legt die Vermutung nahe, dass sich das Kristallgitter bis zu einer Dehnung von  $\varepsilon \cong 50$  % zunehmend deformiert und anschließend in einer anderen Kristallstruktur oder in einem gedrehten fcc-Gitter reorganisiert. Diese dehnungsinduzierte Phasenumwandlung in elastomeren Opalfilmen ist Bestandteil aktueller Studien und soll in zukünftigen Arbeiten aufgeklärt werden. Erste winkel- und dehnungsabhängige UV/Vis-Reflexionsmessungen sowie SAXS-Untersuchungen liegen bereits vor und weisen bei hohen Dehnungen auf ein gedrehtes fcc-Gitter hin.

Da die vernetzten Opalfilme nun ein elastomeres Verhalten zeigen, können die Reflexionsfarben der Filme unter mechanischer Belastung vollständig reversibel geschaltet werden. Eine Dehnung der Filme änderte sowohl die Symmetrie als auch den Abstand des kolloidal-kristallinen Gitters und bewirkt eine effektive Blauverschiebung des reflektierten Lichts durch das gesamte sichtbare Lichtspektrum. Bereits niedrige Dehnungen ( $\varepsilon \cong 10$  %) verschoben die Pseudobandlücke so effizient, dass eine Lichtquelle, die bei einer konstanten Wellenlänge emittiert, wirkungsvoll von einem „An“- in einen „Aus“-Zustand geschaltet werden kann. Hieraus ergeben sich potentielle Anwendungen der elastomeren Opalfilme, beispielsweise als schaltbare farbselektive Reflektoren, als Dehnungssensoren und als durchstimmbare UV- und IR-Barrieren. Der derzeitige Kenntnisstand spricht deshalb dafür, dass sich insbesondere die vernetzten elastomeren Opalfilme als kostengünstiges aktives Material in verschiedenen optischen Bauteilen bewähren könnten.



---

## 7. Kumulativer Teil der Arbeit

---

Das folgende Kapitel ist in zwei Abschnitte unterteilt. Im ersten Abschnitt werden die generellen Synthesestrategien zu polymeren CIS-Partikeln sowie die Präparationsverfahren für Stimuli-responsive elastomere Opalfilme und die Charakterisierung der optischen Effekte ausführlich beschrieben und diskutiert. Im zweiten Abschnitt wird die Methodik auf die Synthese hybrider CIS Partikel und die Herstellung Stimuli-responsiver hybrider Opal- und polymerer Inversopalfilme erweitert, um die generelle Anwendbarkeit der Schmelzetechnik zu demonstrieren. Der Inhalt dieses Kapitels wurde bereits veröffentlicht.

### 7.1. Elastomere Polymer-Opalfilme

In diesem Kapitel liegt der Schwerpunkt auf der mehrstufigen Synthesestrategie für submikroskopische polymere CIS-Partikel aus harten PS-Kernen und weichen, elastomeren (Meth-)Acrylat-Schalen, die in der Schmelze zu sehr homogen elastomeren Opalfilmen mit minimalen Defekten und großflächigen Kristalldomänen verarbeitet werden konnten. Eine nachträgliche Vernetzung, mit eigens dafür entwickelten Vernetzungsstrategien (vgl. Kapitel 6.4), ermöglichte außerdem den Zugang zu mechanisch stabilen und freitragenden Polymerfilmen. Neben den generellen Herstellungsprotokollen und der Charakterisierung der Filme wird das optische Ansprechverhalten dieser neuartigen Opalfilme hinsichtlich mechanischer Belastung, Lösungsmittel, Temperatur und Licht sowie deren Potential als optische Schalter, optische Sensoren, Sicherheitsmerkmale oder optische Datenspeicher ausführlich diskutiert.

#### 7.1.1. Thermisch vernetzte elastomere Opalfilme

Im folgenden Abschnitt wird eine bequeme und effiziente Thermovernetzungsstrategie basierend auf der Chemie von Hydroxyl- und Isocyanat-Funktionalitäten beschrieben, mit der vollständig reversibel dehnbare elastomere Opalfilme mit exzellenten mechano-optischen Eigenschaften hergestellt werden konnten. Hierfür wurden neuartige hart-weiche CIS-Partikel aus vernetzten PS-Kernen und einer Poly(ethylacrylat-co-hydroxyethylmethacrylat) (P(EA-co-HEMA))-Schale mit einer stufenweisen Saatemulsionspolymerisation synthetisiert. Als Vernetzungsreagenzien wurden multifunktionelle blockierte (Oligo)Isocyanate (Typ Crelan, Bayer AG) verwendet, die in das Vorläufermaterial durch Extrusion eingemischt werden konnten. Diese beiden Typen wurden gezielt ausgewählt, da sie bei den erhöhten Temperaturen der Schmelzkristallisation aufschmolzen und homogen eingearbeitet werden konnten, jedoch erst bei noch höheren Temperaturen deblockierten und die Organisation deshalb nicht beeinflussten. Die hergestellten Mischungen konnten anschließend in der Schmelze zu äußerst homogenen elastomeren Opalfilmen verarbeitet werden. Die kristalline Ordnung konnte durch AFM-Messungen an den entsprechenden Filmoberflächen nachgewiesen werden. Nach der Herstellung wurden die Filme dann durch einfaches Erhitzen vernetzt. Bei den erhöhten Temperaturen wurden die Isocyanat-Funktionalitäten aus den blockierten (Oligo)Isocyanaten freigesetzt und reagierten mit den Hydroxyl-Gruppen aus den Partikelschalen zu Urethanbrücken. Dies führte zu einer effizienten makroskopischen Vernetzung der Filme, ohne die optischen Eigenschaften zu beeinflussen. Mechanische Untersuchungen ergaben, dass die Verformung der Filme nach der thermischen Vernetzung zwar reversibel war, aber nicht vollkommen elastisch: Zyklische Zugdehnungsmessungen bis zu einer Dehnung von 200 % zeigten eine starke Hysterese mit einer geringen permanenten Restverformung. Die Kinetik der Vernetzungsreaktionen und die Struktur der erhaltenen Netzwerke wurden daraufhin im Detail analysiert und mit den resultierenden mechanischen Eigenschaften korreliert. Hierfür wurden Modellvernetzungsreaktionen mit Isophorondiisocyanat, Crelan UI, Crelan EF und Dodecanol durchgeführt und die Erkenntnisse aus der Modellkinetik auf die Vernetzungsreaktionen der Opalfilme übertragen. Hierbei zeigte sich, dass die Anzahl an Vernetzungspunkten zwischen den Teilchen bei geringen Dehnungen (< 50 %) für ein vollständig elastisches Verhalten der Filme vollkommen ausreichten. Eine plastische Verformung der Filme (Kriechen der Filme unter Belastung) war erst bei sehr hohen Dehnungen (> 100 %) zu beobachten. Da

---

die vernetzten Opalfilme nun ein elastomeres Verhalten zeigten, konnte die Reflexionsfarbe der Filme unter mechanischer Belastung reversibel geschaltet werden. Eine Dehnung der Filme änderte sowohl die Symmetrie als auch den Abstand des kolloidal-kristallinen Gitters und bewirkte eine effektive Blauverschiebung des reflektierten Lichts durch das gesamte sichtbare Lichtspektrum. Bei der Relaxation in den Ausgangszustand zeigten die Filme invertierte Farbverschiebungen (Rotverschiebung) und die ursprüngliche Opalstruktur wurde vollständig wiederhergestellt. Die dehnungsabhängigen Reflexionsfarben wurden mit der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie charakterisiert. Die UV/Vis-Messungen offenbarten, dass die dehnungsinduzierte Verschiebung der photonischen Pseudobandlücke dieser thermisch vernetzten Filme wegen ihrer elastomeren Eigenschaften vollständig reversibel war. Bereits niedrige Dehnungen ( $\sim 10\%$ ) verschoben die Pseudobandlücke so effizient, dass eine Lichtquelle, die bei einer konstanten Wellenlänge emittiert, wirkungsvoll von einem „An“- in einen „Aus“-Zustand geschaltet werden kann. Der derzeitige Kenntnisstand spricht deshalb dafür, dass sich die thermisch vernetzten elastomeren Opalfilme als Dehnungssensoren bewähren können.



# Thermo-cross-linked Elastomeric Opal Films

Christian G. Schäfer,<sup>†</sup> Benjamin Viel,<sup>‡</sup> Goetz P. Hellmann,<sup>†,‡</sup> Matthias Rehahn,<sup>\*,†</sup> and Markus Gallei<sup>\*,†</sup>

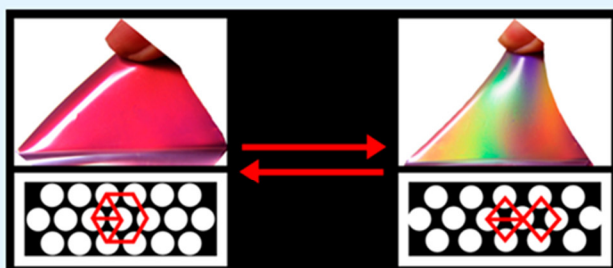
<sup>†</sup>Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 4, D-64287 Darmstadt, Germany

<sup>‡</sup>Deutsches Kunststoff-Institut, Schlossgartenstrasse 6, D-64289 Darmstadt, Germany

## Supporting Information

**ABSTRACT:** An efficient and convenient thermal cross-linking protocol in elastomeric opal films leading to fully reversible and stretch-tunable optical materials is reported. In this study, functional monodisperse core-shell particles were arranged in a face-centered cubic (fcc) lattice structure by a melt flow process. A problem up to now was that un-cross-linked films could not be drawn fully reversibly and hence lost their optical and mechanical performance. After thermal cross-linking reaction, the obtained films can be drawn like rubbers and the color of their Bragg reflection changes because of controlled lattice deformation, which makes the cross-linked films mechanochromic sensors. Different techniques were developed for the cross-linking of the films a posteriori, after their preparation in the melt flow process. A photo-cross-linking approach was reported earlier. This study now deals with a very efficient thermo-cross-linking approach based on the chemistry of hydroxyl- and isocyanate-functionalities that form urethane bridges. The focus of the present work is the mechanism and efficiency of this cross-linking process for elastomeric opal films with excellent mechanical and optical properties.

**KEYWORDS:** emulsion polymerization, cross-linking, self-assembly, photonic crystals, elastomers



## INTRODUCTION

The colloidal crystallization of monodisperse particles is known as an attractive and inexpensive method leading to photonic band gap materials for a manifold of optoelectronic applications.<sup>1–8</sup> Thus obtained structures feature a remarkable optical performance with iridescent reflection colours caused by the Bragg diffraction of visible light.<sup>9–17</sup> A recent review dealing with self-assembled photonic materials is given by López et al.<sup>18</sup> Synthetic opals consist of monodisperse submicroscopic particles arranged in a face-centered cubic (fcc) lattice. Various strategies exist to obtain highly ordered 3D arrays based on colloid spheres, e.g., sedimentation in a force field, colloidal crystallization driven by repulsive electrostatic interactions, and in particular, the template-directed preparation of macroporous materials.<sup>1,16,19,20</sup> However, large-scaled opals are normally prepared by drying<sup>21–23</sup> or spin coating<sup>24,25</sup> of dispersions of their particles but they can also be prepared in the flow fields of confined melts: the melt-flow technique, involving the compression of the particles between the plates of a press, permits the preparation of large-area self-supporting opal films.<sup>17</sup> The promising melt-shear organization technology, for which core-shell particles consisting of a rigid core and a soft, elastomeric shell are essential, was developed over the last decade.<sup>26–28</sup> In contrast to other preparation processes like drying or spin coating, large-area and crack-free films can be produced by this technique, which combines extrusion, rolling, and subsequent edge-induced rotational shearing to produce

large-area elastomeric opal films.<sup>29–31</sup> As all opals, these melt-flow films reflect angle dependent colours corresponding to Bragg's law. Remarkably, such films are able to show their color change by controlled stretch-induced lattice deformation making these films very attractive for a wide range of large-area photonic and optical sensor applications.<sup>32–34</sup> Because the strain deforms the fcc lattice, the deformed film can reflect all colors of the rainbow, making these films potential candidates for mechanochromic devices. As in most opals, the (111) plane of the fcc lattice extends parallel to the film surface with the period  $a_{111}$ . As white light is shone on the opal, the lattice reflects a colour with the Bragg wavelength

$$\lambda_{111} = 2na_{111}\sin\delta \quad (1)$$

which depends on the average refractive index  $n$ , the angle  $\delta$  of the light path inside the film, and the period  $a_{111}$ . As the film is drawn to a strain  $\epsilon$ , this period decreases to  $a_\epsilon$  and with it the reflected wavelength  $\lambda_\epsilon$  leading to a blue-shift of the reflection

$$\lambda_\epsilon/\lambda_{111} = a_\epsilon/a_{111} \quad (2)$$

It has been reported earlier that at a certain strain  $\epsilon^*$ , the lattice is rotated: above  $\epsilon^*$ , the  $hkl$  plane extending parallel to the film surface is no longer (111), but (200).<sup>17,33</sup> To obtain such

Received: July 1, 2013

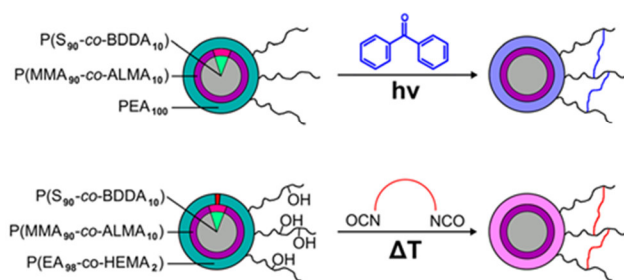
Accepted: October 17, 2013

Published: October 17, 2013



mechanochromic film disks, hard-soft core-shell particles were heated in a press to melt the shells, then the melt was squeezed under pressure and forced to flow outwards between the plates. Under these conditions, the melt flows in a parabolic flow field in which it crystallizes successively. But a problem with these mechanochromic films so far is that while applying higher strains, the film deformation cannot be assumed to be fully reversible as the particles are not chemically interconnected to a coherent network, which is essential for true elasticity. On the other hand, the films must be uncross-linked while they are crystallized in the melt, otherwise they would not flow. Hence, a premature cross-linking would hinder or even completely prevent the melt-flow structuring which is essential for the opalescent crystallization. For this reason, cross-linking processes are necessary that reliably do not proceed under the conditions of crystallization but can be activated a posteriori. An in situ cross-link network, generated by subsequent UV irradiation of the melt-flow opal films, proved earlier to enhance the mechanical and optical properties of the opal films considerably. Here, films containing added benzophenone were radically photocross-linked (Scheme 1,

**Scheme 1. Conceivable Cross-Linking Reactions of Core-Shell Particles with Different Chemical Composition: Photochemical Cross-linking Reaction with Benzophenone (top)<sup>33</sup> or Thermal Cross-linking with Diisocyanates (bottom)**



top).<sup>33</sup> However, above a certain film thickness (above 200  $\mu\text{m}$ ), the photocross-linking reaction remained incomplete. To the best of our knowledge, an in situ thermo-cross-linking protocol for elastomeric opal films has not been applied up to now. Thermally induced cross-linking would enable the preparation of even thicker films with enhanced mechanical properties.

In the present study, we address films with hydroxyl functions in the shells of the monodisperse particles which can be cross-linked with added (oligo)isocyanates (Scheme 1, bottom) simply by heating the film. Blocked oligoisocyanates (Crelan UI and Crelan EF403, Bayer AG) were employed as cross-linkers that de-block at high temperatures.<sup>35–41</sup> After the de-blocking reaction, the isocyanate moieties can couple easily with alcohols to form cross-linked elastomeric opal films with remarkable reflection colours. These novel thermocross-linked elastomeric opal films are investigated with respect to their mechanical and excellent optical properties and they open access to a large family of easily scalable and adjustable mechanochromic sensors.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** Styrene (S), ethyl acrylate (EA) and butanediol diacrylate (BDDA) were obtained from BASF SE, allyl methacrylate (ALMA) and methyl methacrylate (MMA) from Evonik Röhm GmbH

and hydroxyethyl methacrylate from Acros. The blocked isocyanate cross-linkers Crelan UI (UI) and Crelan EF403 (EF) were obtained from Bayer Materials Science. All other chemicals were purchased from VWR and Sigma Aldrich and used as received. Prior to use in the emulsion polymerization, the stabilizers 1,4-dihydroxybenzene monomethylether and 1,2-dihydroxybenzene monomethylether were removed from the monomers. Therefore, EA was extracted with 1 N sodium hydroxide solution, washed with water until the solution was neutral followed by drying with sodium sulfate. S was distilled under reduced pressure. ALMA and BDDA were destabilized by an ion exchanger (De-Hibit 200, PolySciences Europe GmbH). For use in emulsion polymerization, deionized water was bubbled with nitrogen for at least 30 min. For the coagulation of the latices, technical grade methanol and sodium chloride were used. The Crelan products (Bayer) were used without further purification after grinding in a laboratory mill.

**Synthesis of  $PS_{PMMA}$ -co- $PEA_{HEMA}$  CIS Particles.** Under argon a 1 L flask equipped with stirrer and reflux condenser was filled at 75 °C with a cold monomer emulsion of 217 g of deionized water, 0.40 g of BDDA, 3.6 g of S, and 0.180 g of sodium dodecylsulfate (SDS). Subsequently, the polymerization was initiated by adding 50 mg of sodium bisulfite, 350 mg of sodium peroxodisulfate (SPS), and 50 mg of sodium bisulfite in this sequence (PS seed). After 10 min, a monomer emulsion consisting of 6.6 g of BDDA, 59.4 g of S, 0.300 g of SDS, 0.1 g of KOH, and 90 g of deionized water was added continuously over 100 min (PS core). After 10 min, 100 mg of SPS was added. After an additional 10 min, a monomer emulsion consisting of 3.0 g of ALMA, 27.0 g of MMA, 0.150 g of SDS, and 40 g of water was added continuously within 45 min (PMMA interlayer). After 10 min, a monomer emulsion of 130.0 g of EA, 2.6 g of HEMA, 0.330 g of SDS, and 139 g of water was added continuously over 180 min ( $PEA_{HEMA}$  shell). During the polymerization samples were taken and dried on glass slides where the particles always formed a coloured opal layer. The red-shift of the colour indicated the increasing diameter  $D$  of the particles. Particles as specified by the above recipe revealed an overall diameter of  $D \approx 300$  nm when prepared with exactly 0.180 g of the surfactant SDS in the seed stage. Other diameters were obtained by changing slightly the amount of SDS. These particles had the following composition:  $w_{\text{core}}:w_{\text{interlayer}}:w_{\text{shell}} = 30:13:57$  wt %.

**Compression Molding.** For preparation of the opal films, the latices (containing 30 wt % polymer) were coagulated in methanol, filtered and dried. The elastomeric mass was mixed with 3 wt % of a Crelan cross-linker, 0.3 wt % wax (Licolub FA1, Clariant) and 0.1 wt % of carbon-black powder (N990, Freudenberg) in a microextruder (micro1, DSM Research) at 120 °C. The components always formed homogeneous mixtures. 4 g of the extrudates were then heated to 120 °C between the plates of a laboratory press (300E, Dr. Collin), which were covered with polyethylene terephthalate (PET) foil. Then, melt flow was induced with a pressure of 50 bar. The melt was not confined in a cavity but was allowed to flow freely sideways. After 1 min, the film was allowed to cool to room temperature. Film disks typically show 300  $\mu\text{m}$  thickness and a diameter of 12 cm. For the thermal cross-linking, the PET foil on the top of the opal films was removed and the films were transferred into an oven at 190 °C, where they were cured for 5 min or 10 min, respectively.

**Characterization Methods.**  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded on a DRX 500 NMR spectrometer (Bruker) working at 500 MHz. NMR chemical shifts are given relative to tetramethylsilane. The AFM measurements were performed on a CP-II atomic force microscope (Veeco) in contact mode with a silicon cantilever MPP 21123-10,  $k = 3$  N  $\text{m}^{-1}$  (Veeco). The lateral deflection frequency was 1.2 Hz. Reflection spectra were recorded using a Lambda 900 UV/vis spectrophotometer (Perkin Elmer). Reflection measurements as a function of strain  $\epsilon$  were carried out at normal light incidence. Therefore, a  $1 \times 2$   $\text{cm}^2$  strip of the films was uniformly stretched with a custom-made micrometer-controlled sample holder, while the optical properties were measured simultaneously. The deformation of the samples was characterized in a tensile tester Z020 TH2A (Zwick), using dog bones that were cut from the film disks in the radial direction. Single stress–strain tests up to the tearing point were



performed with a strain rate of  $15\% \text{ min}^{-1}$  as well as strain-and-release cycles to a defined maximum elongation. Thermal properties were characterized using a differential scanning calorimeter (DSC) Mettler-Toledo DSC822 equipped with a TSO801R0 autosampler. A scan rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$  was employed. Standard SEC was performed with THF as the mobile phase (flow rate  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ) on a Mixed Gel column set from PL (PL Mixed Gel B, PL Mixed Gel C, PL Mixed Gel D) or an SDV column set from PSS (SDV 1000, SDV 100000, SDV 1000000) at  $30^\circ \text{C}$  and a refractive index detector RI 410 (Waters). Calibration was carried out using polystyrene (PS; from Polymer Standard Service (PSS), Mainz).

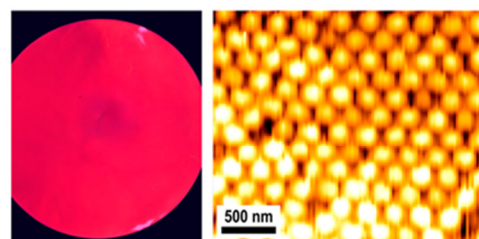
**Kinetic Studies.** The kinetics of the urethane formation was studied in model reactions. For that purpose, isophorone diisocyanate (IPDI) or one of the Crelans used were fed together with the alcohol dodecanol into glass ampules without a solvent. The two components always formed homogeneous mixtures. The consumption of the dodecanol was measured using the CH signal of the  $-\text{CH}_2\text{OH}$  group in the unreacted alcohol in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum at  $\delta = 3.7 \text{ ppm}$ . The system with IPDI was also investigated by using size-exclusion chromatography (SEC). The de-blocking reaction of the neat Crelans was recorded with DSC at a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

**Synthesis and Processing of Core-Interlayer-Shell (CIS) Particles.** Monodisperse CIS particles featuring rigid cores and surface-anchored soft elastomeric shells were synthesized by using semi-continuous and stepwise emulsion polymerization as described in the Experimental Section. The chemistry, size and architecture of the particles were optimized as follows: Firstly, the core size was adjusted by using emulsion polymerization protocols to obtain particles of  $170 \text{ nm}$  to  $200 \text{ nm}$  size. These sizes allow the preparation of opal films with reflection colours ranging from green to red under normal light incidence ( $\theta = 90^\circ$ ). Secondly, the ratio of the hard core (including the interlayer) and the soft shell was fixed at  $\approx 43:57$  which proved to guarantee good crystallization in the melt (Scheme 1, bottom). Additionally, it was important that the core and the shell have a sufficient refractive index contrast of  $\Delta n \approx 0.1$  for bright colours, so polystyrene (PS) ( $n = 1.59$ ) was chosen for the core and polyacrylates for the shell ( $n \approx 1.48$ ). Moreover, it was necessary to cross-link the PS cores sufficiently to keep their shape at all temperatures and strain conditions used. The shell consisted of poly(ethyl acrylate) (PEA) revealing a glass transition temperature of  $-20^\circ \text{C}$ . Hence, the films had the consistency of a soft solid at room temperature enabling the material to flow in the press at  $120^\circ \text{C}$ . But nevertheless the films were able to keep their shape during the curing step even at a temperature of  $190^\circ \text{C}$ . For the curing reactions with the isocyanates, the particle shell was functionalized with hydroxyethyl methacrylate (HEMA) comonomer that provided the required hydroxyl moieties for intended urethane formation with isocyanates (Scheme 1, bottom).

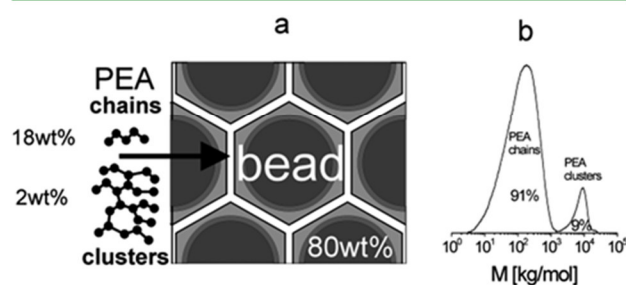
The particle architecture allows the preparation of polymer opal films with the intrinsic capability for subsequent cross-linking reaction after their preparation in the melt. A full description of the process is given in the Experimental Section. During the uniaxial compression at elevated temperature, the molten elastomeric mass freely flowed sideward and the cores arranged themselves in the flowing melt into stacked hexagonal layers resulting in a precise fcc arrangement of hard PS cores embedded in soft polyacrylate matrix. Hence, (111) planes of the fcc lattice were parallel aligned to the prepared film surfaces. The resultant opal film revealed a brilliant and distinct red iridescent reflection color (Figure 1, left). The precise

arrangement of the surface parallel (111) planes could be proven by AFM investigations of the corresponding film surface (Figure 1, right).



**Figure 1.** Photograph of the film disk (12 cm diameter) showing the strong red reflection color (left) and AFM image of the surface of elastomeric opal film prepared showing the hexagonally ordered (111) plane (right).

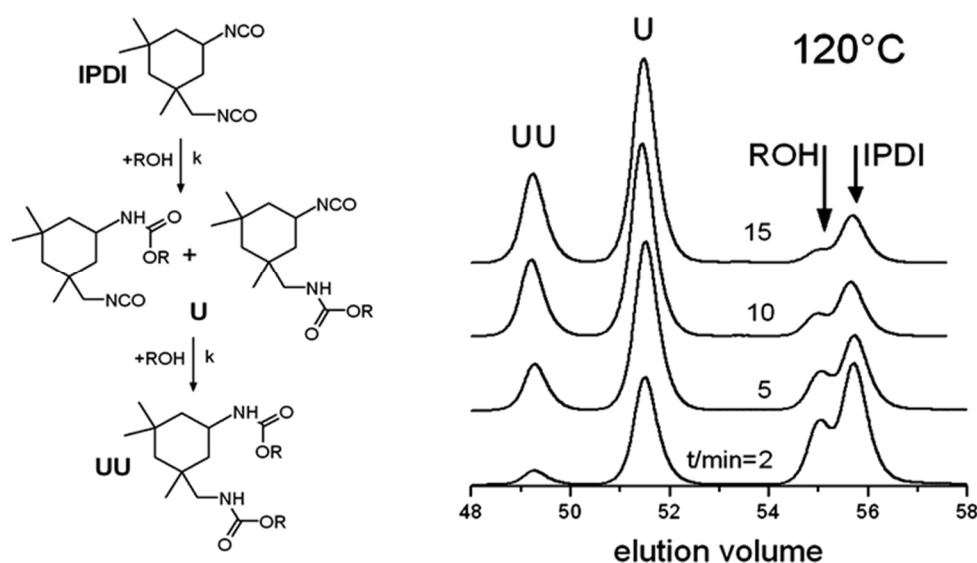
The final samples were disks of elastomeric polymer opal films with a diameter of  $12 \text{ cm}$  and a thickness of around  $300 \mu\text{m}$ . Hexagonally arranged PS cores (light) embedded in a PEA matrix (dark) were clearly visible in the AFM image (Figure 1, right) demonstrating that highly ordered opal films are accessible from these hydroxyl functionalized particles. It has to be borne in mind that grafting the PEA shell onto the PS core was necessary for applied procedures. This core/shell connection was guaranteed by forming an allyl methacrylate (ALMA) cross-linked poly(methyl methacrylate) (PMMA) interlayer between the polystyrene (PS) core and the PEA shell (Scheme 1, bottom). Without grafting, the films did not crystallize in the melt. In another study of silica/acrylate-based particles with the same PMMA interlayer, the optimal degree of shell grafting could be determined: it is necessary to graft one third of the shell chains.<sup>42</sup> An analysis of the films of the present study proved that the films consisted of CIS particles PS/PMMA/PEA by  $30 + 13 + 37 \approx 80 \text{ wt } \%$ . The remainder of  $20 \text{ wt } \%$  are loose, unconnected PEA chains that form a matrix around the particles (Figure 2a). From the SEC trace in Figure



**Figure 2.** (a) Composition of the elastomeric opal film and (b) SEC trace of the isolated matrix material for determining the matrix composition.

2b, it can be concluded that this PEA matrix had a bimodal molar mass distribution: it consisted of single PEA chains and clusters thereof, with molar masses of  $100 \text{ kg mol}^{-1}$  and  $1 \times 10^4 \text{ kg mol}^{-1}$ , respectively.

Branching reactions in polyacrylate syntheses derive from the reactions with the  $\alpha$  hydrogens. Hence,  $20 \text{ wt } \%$  of the whole film consisted of a PEA matrix with  $18 \text{ wt } \%$  linear and  $2 \text{ wt } \%$  branched chains. Hence, an opal film consists of three components differing significantly in size: the particles as well as the branched and the linear PEA chains. For a coherent



**Figure 3.** Model reaction of isophorone diisocyanate (IPDI) with an alcohol (dodecanol, R–OH) for the urethane formation (left) and SEC elugrams of reaction aliquots taken after 2, 5, 10, and 15 min (right). U denotes the reaction of a single NCO group with the alcohol (mono-urethane), whereas UU denotes the di-urethane formation.

network of any polymer system, at least two cross-link points per unit are necessary to make the film elastic. Assuming an opal film with an amount  $x$  of hydroxyl moieties (from the HEMA) and a stoichiometric amount of isocyanates, the number of the hydroxyl functions per unit (particle, cluster or chains) is given by  $xP$ , where  $P$  is the degree of polymerization of the unit. The number  $n_{\text{XLINK}}$  of cross-linking points, which must exceed the value of 2, is given by  $xP$  and the conversion  $C_{\text{XLINK}}$  to urethane cross-link points:

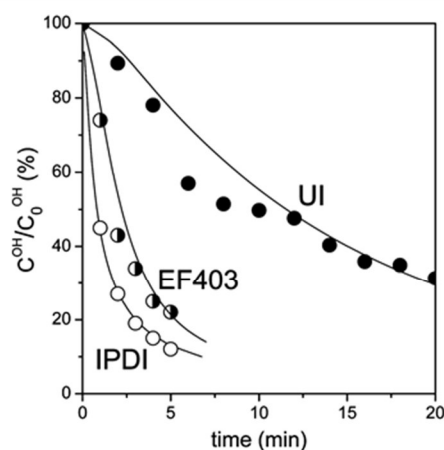
$$n_{\text{XLINK}} = C_{\text{XLINK}}xP \geq 2 \quad (3)$$

The conversion  $C_{\text{XLINK}}$  and its consequences for the performance and the elasticity of the opal films are described in the following. Direct analysis of the cross-link network in the opal films was impossible. Hence, the kinetics of the isocyanate-hydroxyl coupling to urethane cross-links was measured in model systems as described in the following section.

**Model Studies of the Urethane Formation.** The kinetics of the urethane formation was investigated by using SEC measurements and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. As model system for the urethane formation in the opal films, the reaction of isophorone diisocyanate (IPDI) with dodecanol without using a solvent was studied (Figure 3, left). IPDI bears a cyclic and an acyclic isocyanate (NCO) functionality slightly differing with respect to their reactivity.<sup>43–47</sup> SEC traces obtained for aliquots of the reaction after 2, 5, 10, and 15 min at 120 °C reaction temperature are given in Figure 3 (right).

From Figure 3, it can be concluded that besides the signals for the unreacted IPDI and dodecanol, two peaks emerged with prolonged reaction time: These two peaks can be assigned to the mono-urethane (U) and the di-urethane addition product (UU). The evaluation of the SEC peaks led to conversion curves at 190 °C reaction temperature as shown in Figure S1 (left) in the Supporting Information. The kinetic of the polyurethane formation is described in more detail in the Supporting Information. Kinetic investigations are important for two reasons: first, to verify that a second-order kinetic model describes the urethane formation adequately,<sup>47</sup> and second, to establish that the reaction is fast and efficient at 190 °C.

Unfortunately, analogous SEC measurements were impossible with the Crelans used due to their oligomer distribution. Instead, the reaction of the Crelans UI and EF403 and - for comparison - IPDI with dodecanol was followed using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy by measuring the alcohol consumption in 1:1 mol % mixtures for  $C_{\text{NCO}}$  and  $C_{\text{OH}}$ . Conversion curves for all three reactions with dodecanol at 190 °C are given in Figure 4.



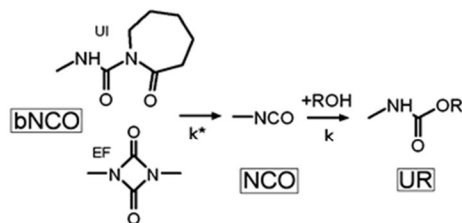
**Figure 4.** Conversion of the isophorone diisocyanate (IPDI), Crelan UI ( $c_{\text{OH}(t=0)} = 1.9 \text{ mol kg}^{-1}$ ) and Crelan EF403 ( $c_{\text{OH}(t=0)} = 3.4 \text{ mol kg}^{-1}$ ) with a dodecanol at 190 °C.

The curves in Figure 4 were fitted with the kinetic model, which is described in detail in the Supporting Information. As can be extracted from Figure 4, the experimental data obtained from the IPDI model reaction are in very good agreement with the kinetic model. However, the two different Crelans reacted significantly slower than IPDI because of the preceding deblocking reactions for the isocyanate functionalities (Scheme 2).

The sequence modelling from the blocked isocyanate (bNCO) over the free isocyanates (NCO) and finally to the

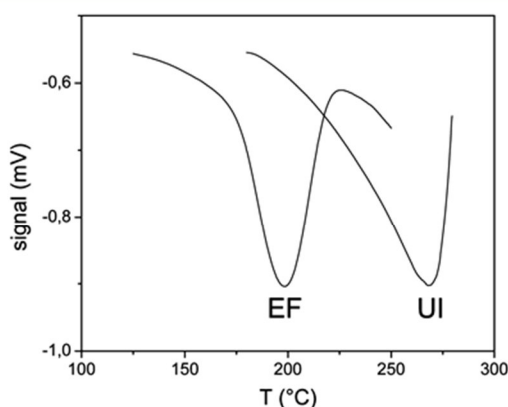


**Scheme 2. Preceding Deblocking Reaction of the Crelans UI and Crelan EF403 Leading to the Free Isocyanate Functionalities (NCO) That Were Able to React with Added Alcohol (ROH, dodecanol)<sup>a</sup>**



<sup>a</sup> $k^*$  is the first-order rate constant, whereas  $k$  denotes the second-order constant (eq 7).

urethane (UR) can be derived as described in the Supporting Information. From these calculations, the curves  $C_{OH}$  in Figure 4 for the Crelans were fitted with  $r \cong 0.5$  for Crelan EF403 and  $r \cong 0.1$  for Crelan UI because of the faster deblocking reaction of Crelan EF403 compared to Crelan UI. This behaviour was also confirmed by thermo-analytical studies: the exothermic peaks in the DSC traces of the pure Crelans (Figure 5) caused



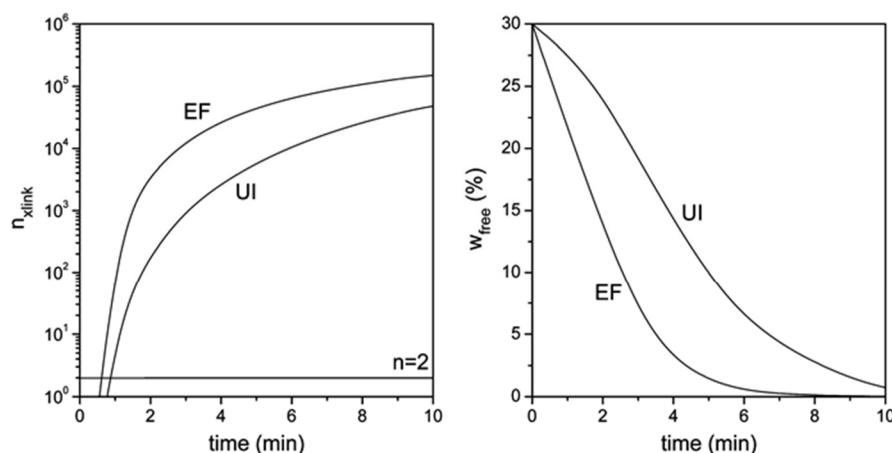
**Figure 5.** DSC thermograms for pure Crelan EF403 and Crelan UI.

by deblocking reaction, revealed that EF403 reacted at a lower temperature than UI. The peak maximum indicated a half-life

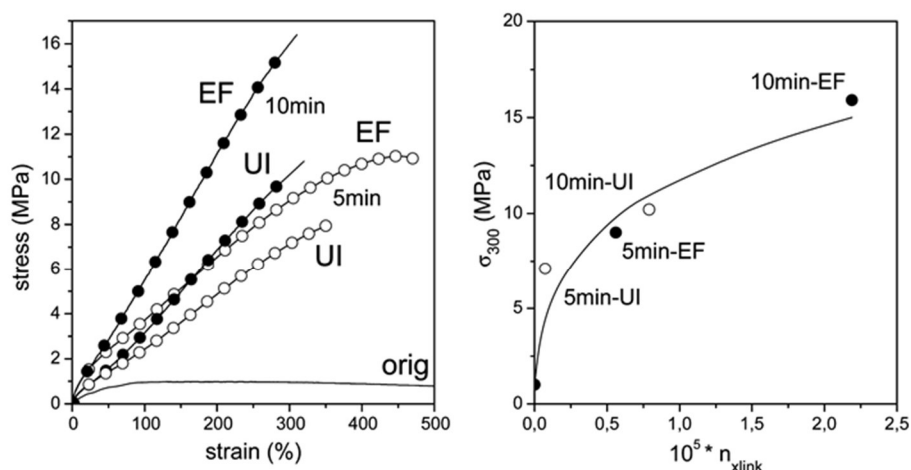
time of  $t_{1/2} \cong 1$  min at 192 °C for Crelan EF403, whereas for Crelan UI, the same half-life time value could be obtained at 255 °C. This is an important information for comparison of the different Crelans used and thereby the thermally induced cross-linking reaction efficiency.

**Predictions on the Cross-linking Reactions.** In the opal films, the hydroxyl functions of the HEMA comonomer in the shells of the particles were supposed to couple with the isocyanate functions of IPDI or the Crelans used to build up a thermally induced urethane cross-link network. The knowledge about the amount of cross-links inside the opal films could not directly be measured and has to be calculated from the results of the model studies (cf. Supporting Information). The opal films contain only a small amount of HEMA in the PEA shell as too many OH functions unduly increased the viscosity of the films. However, the few OH functionalities were supposed to lead to an elastic network within 10 min at 190 °C as determined by the important model reactions. Empirically we found that cross-linking succeeded best with a content of HEMA of  $x_{HEMA} = 2$  mol %. Films with fewer OH functions were too soft and films with a high content of HEMA were too hard and brittle. Hence, only the mechanical and optical properties for films obtained by melt compression from particles with  $PS_{PMMA-co-PEA_{HEMA(2\%)}}$  will be discussed.

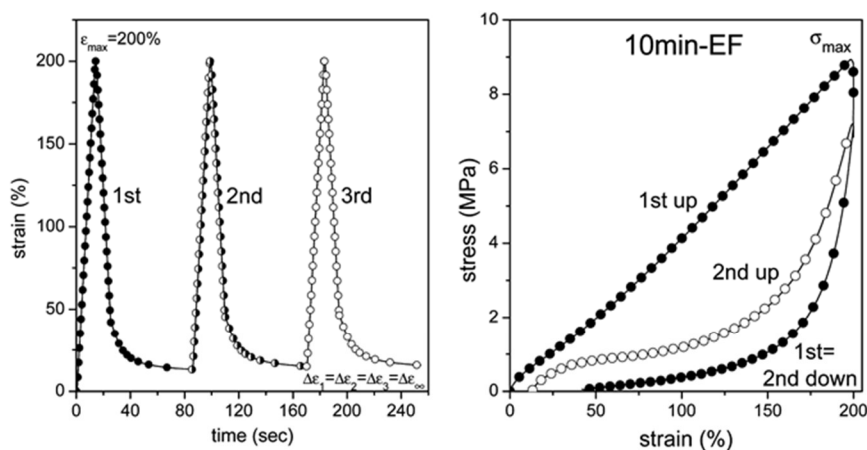
The kinetics were calculated from the model study discussed above (with  $C_{NCO}:C_{OH} = 1:1$ ). The films differed from the model systems with respect to the viscosity and the concentration of the NCO and OH functions. The viscosity was not significant for the reaction kinetics as the reaction was not diffusion-controlled. Instead, the content of NCO and OH moieties was much more important: the model systems were very concentrated, with  $c_{OH(t=0)} = 3.4$  mol kg<sup>-1</sup> in the Crelan EF403 and 1.9 mol kg<sup>-1</sup> in the Crelan UI system. On the contrary, the opal films contained OH and NCO functionalities of approximately  $c_{OH(t=0)} = 0.19$  mol kg<sup>-1</sup>. The significant dilution retards the cross-linking reactions. But however, this effect is not linear: a lower  $c_{OH(t=0)}$  did not change the first-order deblocking reaction, it only slowed down the second-order urethane formation (Scheme 2). The calculated kinetics for the thermally induced cross-linking reaction in the opal films are shown in Figure S2 in the Supporting Information. There, the curves  $C_{UR} (=1 - C_{OH})$  demonstrate that both cross-linkers react at 190 °C with high conversions within 1 h



**Figure 6.** Contribution to the network formation of the reagents in the opal films: number of cross-links  $n_{XLINK}$  per particle (left) and fraction of the ungrafted PEA matrix  $w_{free}$  that does not participate to the network formation (right).



**Figure 7.** Mechanical properties of the opal films: stress–strain curves (left) and stress  $\sigma_{300}$  at a strain of  $\varepsilon = 300\%$  as a function of the number  $n_{\text{XLINK}}$  of cross-link points of the particles (right).



**Figure 8.** Mechanical tests (up-down-wait cycles) for a film cured with Crelan EF403 for 10 min: strain-time protocol (left) and stress–strain curves (right).  $\Delta\varepsilon_1$  denote the end of the waiting period.

and that Crelan EF403 reacts faster than Crelan UI. However, the concentration  $C_{\text{UR}}$  as such is not very informative. The network in the opal films is characterized much better by two other parameters: the cross-link density and the as yet uncross-linked PEA matrix. The cross-link density is related to the  $C_{\text{XLINK}}$  curves in Figure S2 in the Supporting Information, which indicates how many OH functions as part of the P(EA-co-HEMA) chains participate in cross-linking reactions. Because the molar masses of the reagents that are able to participate in cross-linking reactions are  $P_{\text{chain}} \cong 1 \times 10^3$ ,  $P_{\text{cluster}} \cong 1 \times 10^5$ , and  $P_{\text{shell}} \cong 1 \times 10^7$ , the cross-linking between the shells will dominate. That means that the particles will be directly connected to the network. The number of cross-links  $n_{\text{XLINK}}$  on these particles increases rapidly with  $C_{\text{XLINK}}$ : even if only the presence of grafted PEA clusters, which make  $f^* \cong 7\%$  of the total PEA, were assumed to protrude enough from the shells to form cross-links between particles, the minimum  $n_{\text{XLINK}} = 2$  for a complete particle-to-particle network is surpassed easily because

$$n_{\text{XLINK}} = f^* \times PC_{\text{XLINK}} \cong 1 \times 10^4 C_{\text{XLINK}} \quad (4)$$

The curves in Figure 6 (left) based on eq 4 show that the particles indeed carry a high number of cross-links even after a

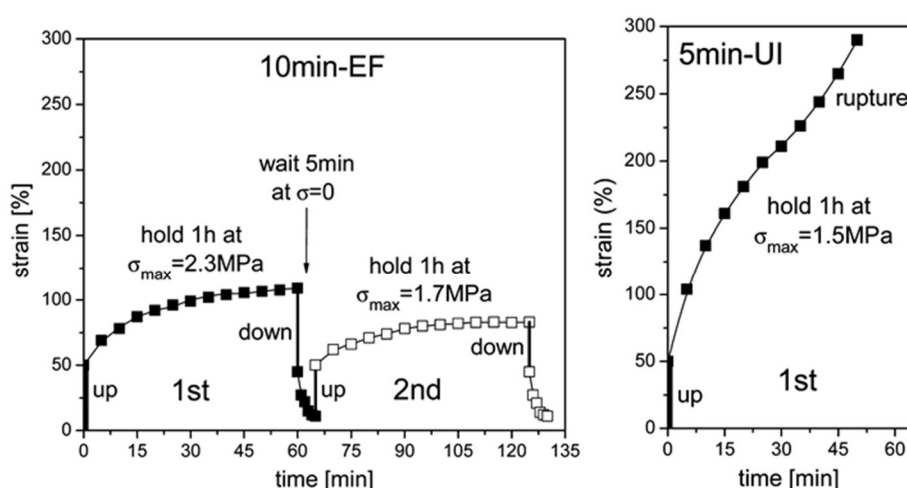
few minutes reaction time, although the concentration of cross-links  $C_{\text{XLINK}}$  was still very low in this early stage of the reaction.

The ungrafted PEA chains and clusters only marginally participate in the network formation. During the urethane formation, they are supposed to be attached to the particle network as dangling ends. The PEA chains that are not connected to the network are dominated by the short PEA chains which represent  $f \cong 30\%$  of the total amount of PEA. During the reaction, the content of still free PEA chains decreased. As shown in Figure 6 (right), this share vanished after 10 min curing time indicating that the opal films contained no mobile PEA anymore. But after 5 min in the Crelan UI cured films, about one third of the original PEA matrix were still free so the network of the particles can be assumed to float into the mobile matrix. The effects on the mechanical properties are discussed in the following.

**Tensile Behavior of the Opal Films.** For investigations of the mechanical performance of the elastomeric material, opal films cured for 5 or 10 min with the Crelan UI or EF403 were characterized in a tensile tester. Corresponding tensile curves are given in Figure 7 (left).

The uncured film free of cross-links was soft as a rubber, but it did not behave like an elastomer. It could be drawn on a





**Figure 9.** Results of the up–hold–down–wait cycle experiments for a 10 min cured Crelan EF403 film (left) and a 5 min cured Crelan UI film (right).

stress level  $< 1 \text{ MPa}$  almost indefinitely, which classified it as viscous liquid. On the other hand, the cross-linked films were much stiffer. They can be deformed in length for several times as function of a steadily increasing stress up to  $\sigma \cong 10 \text{ MPa}$ . The values at break were higher after a longer curing time of the opal films revealing that Crelan EF404 was the more efficient cross-linking reagent. In Figure 7 (right) the stress  $\sigma_{300}$  (at  $\epsilon = 300\%$ ) as a measure of the film stiffness was correlated with the number of cross-links  $n_{\text{LINK}}$  between the particles. As to be expected, the first cross-links increased the hardness particularly strong. Because these simple stress–strain curves provided no information about the quality of elasticity, cyclic mechanical tests were carried out (Figure 8). Common tests therefore are up–down tests where the stress is recorded in a (repeated) draw–and–release cycle. This study reveals hysteresis effects. This experiment is even more informative, when some waiting time at  $\sigma = 0$  is added allowing the film to relax (up–down–wait cycles). But the most discriminative cyclic test has an up–hold–down–wait programme in which the film is held between the up and down stage for some time at the stress  $\sigma_{\max}$ . This time under stress activates the flow in the film immensely. Up–down–wait cycles to a maximum strain of  $\epsilon_{\max} = 200\%$  are shown in Figure 8 for a film (cured with Crelan EF403 for 10 min) which was drawn and released at a constant strain rate ( $15\% \text{ min}^{-1}$ ) and then kept (1 min) in the stress-less state before the second cycle was carried out. The film did not fully retract immediately after release but stopped at a residual strain of  $\Delta\epsilon = 36\%$ . At first glance, a permanent damage could be assumed caused by the deformation but it turned out that this was only a transient phenomenon. The film relaxed in the waiting period to a very small permanent strain  $\Delta\epsilon_1 = \Delta\epsilon_{\infty} = 11\%$  in the first cycle and  $13\%$  in following cycles. This indicated satisfactory elasticity.

Nonetheless the stress–strain curves in Figure 8 (right) look rather like those obtained for a thermoplastic elastomer (TPE)<sup>48</sup> demonstrating that the film do not behave like an elastic rubber. The first up curve is far above the down curve. The system turned the part of its acquired mechanical energy into heat. This hysteresis was very similar to that observed for TPE. All other TPE characteristics were obvious as well: the second up curve was below the first, the second down curve equaled the first, the heat  $Q$  in the second cycle was small and

all further cycles were practically equal to the second. This kinship to TPEs may be owed to a similar structure: both the opal films and TPEs consist of hard microphases in a soft matrix. Unfortunately, the up–down–wait programme yielded approximately the same results for all films tested. In summary, the permanent deformation was rather small,  $\Delta\epsilon_{\infty} < 20\%$ . The disadvantage of the cyclic test used was that the films were not tested for their ability to sustain permanent stress. Hence, up–hold–down–wait cycles up to a strain of  $\epsilon_{\max} = 50\%$  were carried out. During a long holding period of 1 h at the maximal stress  $\sigma_{\max}$ , the films had to prove their elasticity under rather harsh conditions. Indeed, this test revealed the differences in elasticity: a film cured for 5 min with Crelan UI and a film cured with Crelan EF403 for 10 min are shown in Figure 9. The 10 min-cured EF film contained a network with an order of magnitude denser than the 5 min-cured UI film. The 5 min-cured UI film still contained a free PEA matrix compared to the EF film.

From Figure 9 it can be concluded that the EF403 film crept in the 1<sup>st</sup> cycle during the holding time to about twice its length eventually reaching equilibrium. This behaviour characterizes a rubber with a stable cross-link network that can withstand stress, albeit after some creep probably due to network inhomogeneities. This film relaxed after the down and wait period to approximately  $\Delta\epsilon_{\infty} = 11\%$  of permanent strain. The changes in the second cycle were reminiscent of Figure 9: the maximum strain was decreased and the creep at  $\sigma_{\max}$  was less pronounced. All these phenomena confirmed that this film contained a strong cross-linked network. However, the 5 min-cured Crelan UI film was not stabilized by a sufficiently strong network. As shown in Figure 9 (right), the film crept or rather flowed like a viscous liquid in the first holding period until it ruptured. Apparently, a great number of cross-links was needed to stabilize the network between the particles.

In summary, the up–hold–down–wait mechanical test program allowed a good distinction between the mechanical performance of the opal films. The tested films were not perfectly elastic but the 10 min-cured Crelan EF403 film revealed a good cross-link network, which enabled this film to sustain permanent stress while the UI-cured failed.

**Optical Properties of the Films.** The formation of a stable elastomeric structure could be achieved for the 10 min-cured

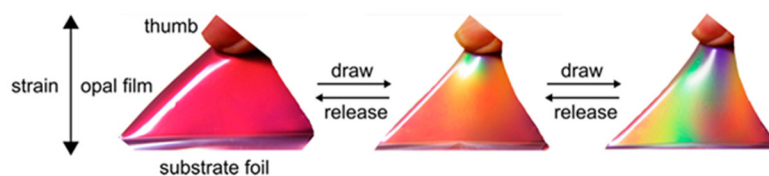


Figure 10. Crelan EF403-cured elastomeric opal film and accompanied reflection color changes by applying strain.

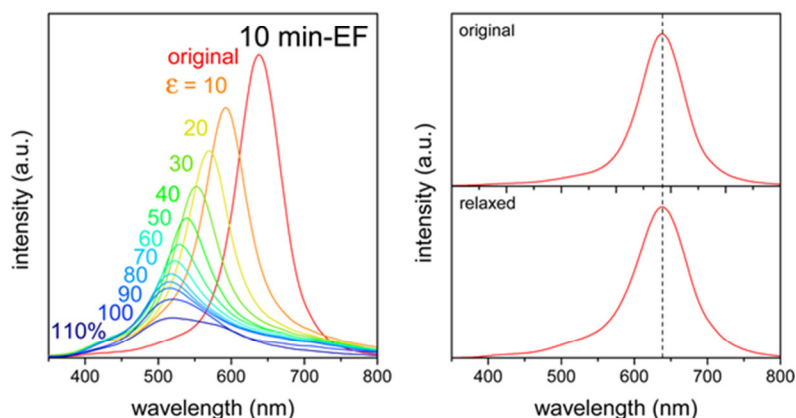


Figure 11. Strain-dependent UV/vis reflection spectra of the 10 min cured Crelan EF403 film (left) and comparison of reflection spectra of the original film and the film after relaxation (right).

Crelan EF403 film showing a good mechanical performance in the mechanical tests. As expected, the thermally induced cross-linking reaction led to elastomeric polymer opal films with an almost rubber-like behavior which is the basic prerequisite for a completely reversible film deformation. As the cross-linked opal films feature an elastomeric behavior, the color of the films can be switched under strain due to a controlled lattice deformation changing both the symmetry and the spacing of the lattice. As demonstrated in the photograph in Figure 10, applied strain causes a blue shift of the reflection color through the whole visible spectrum from initial red to blue.

Strain-induced reversible tunability of the optical stop band and the 3D structure changes in the polymer opal fcc lattice were characterized and directly compared to the results of the up-hold-down-wait cycle experiments in Figure 9. The shift of the stop band while applying strain up to levels of  $\epsilon > 100\%$  was characterized by using UV/vis spectroscopy in reflection under normal incidence at the same spot of the stretched sample (Figure 11, left). The reflection measurements of the original film ( $\epsilon = 0\%$ ) compared to the film after stretching above  $\epsilon > 100\%$  and subsequent relaxation are additionally shown in Figure 11 (right).

The stop band corresponding to the surface parallel (111)-lattice planes generates a Bragg peak at  $\lambda = 635$  nm corresponding to the lattice plane spacing of stacks of the hexagonally arranged PS cores in the highly ordered fcc lattice (Figure 11, left). The blue-shift of the (111) plane stop band was clearly visible in reflection spectra, as the strain was increased from 0 to 90%, whereas the intensity decreased significantly (Figure 11, left). The spectra featured a Bragg peak due to selective backward scattering from the (111) planes of the fcc lattice which shifted upon film elongation to shorter wavelengths caused by both decreasing the spacing and changing the symmetry of the (111) planes. The structural transitions inside the elastomeric polymer opal films under deformation were addressed in a previously published work.<sup>33</sup>

Notably, at strains of  $\epsilon \geq 100\%$  the Bragg peaks vanished and no reflection from the (111) lattice plane could be observed in the reflection spectra (Figure 11, left). To sum up the spectral features assuming elastomeric behavior of the films, strain induces a significant blue shift of the reflected color, which is accompanied with a tremendous photonic band gap shift of about 120 nm. But because of the elastomeric feature obtained for the thermally induced cross-linked matrix, this process is now completely reversible. After relaxation, the film revealed inverted color shifts and the original opal structure was totally restored after typically less than 1 min. This is evidenced by studying the initial optical properties—with the Bragg peak positioned at  $\lambda = 635$  nm (Figure 11, right, top)—and comparing the results with the relaxed film (Figure 11, right, bottom). This result impressively demonstrates that the photonic band gap shift of these films in strain-and-release cycles is fully reversible because of their elastomeric properties, which can be utilized, for example, in strain sensor applications. Similar studies were carried out for the Crelan UI-cured elastomeric opal film (see the Supporting Information, Figures S3–S5). Applied strain shifts the peak position so efficiently that a light source emitting at  $\lambda_{111}$  can already be switched on and off in draw-and-release cycles up to rather weak strains of  $\epsilon \cong 10\%$ . At these weak strains, all opal films were perfectly elastic, without a hysteresis and a permanent residual strain  $\Delta\epsilon_{\infty}$ . In summary, the 10 min-cured Crelan EF403 film should be most feasible for optomechanical devices.

## CONCLUSION

Opal films of submicroscopic core-interlayer shell (CIS) particles with an elastomeric shell change their colour when drawn due to a strain-induced decrease of the (111) spacing in the fcc lattice. The colour change can be made reversible by cross-linking the particles in the film. In this study, the opal films were thermo-cross-linked by using added oligoisocyanates and functional comonomers bearing hydroxyl groups in the soft



shell of the monodisperse particles. Mechanical investigations revealed that the deformation of the films was reversible but not elastic: draw-and-release cycles showed a strong hysteresis with only little permanent deformation. The kinetics of the cross-linking reactions and the structure of the resulting networks were analysed in detail and correlated with the resulting properties. Therefore, cross-linking model reactions were carried out and insights into the reaction kinetics transferred to the opal film cross-linking reactions. It turned out that the network of cross-links between the particles sufficed to produce elasticity under mild conditions (strain  $\varepsilon < 50\%$ ) as necessary for mechanochromic effects. The differences in network density emerged only under harsh conditions (strain  $> 100\%$ , creep under stress). The colour reflectance was characterized by using UV/vis spectroscopy at different strains. Strains of approximately 10% shifted the reflected colour sufficiently to switch the wavelength from an on- to an off-state in draw-and-release cycles making these films excellent candidates for mechanochromic devices. Studying the mechanical properties of the novel thermally cross-linked elastomeric opal films together with investigations of the excellent optical properties revealed that original iridescent reflection colors can be achieved after stretch-tuning the films.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ■ Supporting Information

Additional data, kinetic model of the polyurethane formation of the model compounds, UV/vis spectra for the Crelan UI-cured opal film, stress-strain curve as function of the reflection wavelength, and stress-strain curve for the UI-cured opal film. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

\*E-mail: [m.gallei@mc.tu-darmstadt.de](mailto:m.gallei@mc.tu-darmstadt.de).

\*E-mail: [m.rehahn@mc.tu-darmstadt.de](mailto:m.rehahn@mc.tu-darmstadt.de).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank Merck KGaA (Darmstadt, Germany) and the Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF project 13N8275, KODO) for financial support. C.S. wants to thank the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE Soft Control) for financial support of this work.

## ■ REFERENCES

- (1) Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, Y. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693–713.
- (2) Hynninen, A. P.; Thijssen, J. H.; Vermolen, E. C.; Dijkstra, M.; van Blaaderen, A. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 202–205.
- (3) Maldovan, M.; Thomas, E. L. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 251907–3.
- (4) Rue, R. D. L. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 74–76.
- (5) Gonzalez-Urbina, L.; Baert, K.; Kolaric, B.; Perez-Moreno, J.; Clays, K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2268–2285.
- (6) Ge, J.; Yin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1492–1522.
- (7) John, S. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486–2489.
- (8) Yablonovitch, E. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059–2062.
- (9) Marlow, F.; Muldarisnur; Sharifi, P.; Brinkmann, R.; Mendive, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6212–6233.
- (10) Stein, A.; Li, F.; Denny, N. R. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649–666.
- (11) Zhang, J.; Li, Y.; Zhang, X.; Yang, B. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4249–4269.
- (12) Lee, S. Y.; Gradon, L.; Janeczko, S.; Iskandar, F.; Okuyama, K. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4717–4724.
- (13) Zhao, Q.; Haines, A.; Snoswell, D.; Keplinger, C.; Kaltseis, R.; Bauer, S.; Graz, I.; Denk, R.; Spahn, P.; Hellmann, G.; Baumberg, J. J. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 101902–4.
- (14) Arsenault, A. C.; Puzzo, D. P.; Manners, I.; Ozin, G. A. *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 468–472.
- (15) Vlad, A.; Frölich, A.; Zebrowski, T.; Dutu, C. A.; Busch, K.; Melinte, S.; Wegener, M.; Huynen, I. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1164–1171.
- (16) von Freymann, G.; Kitaev, V.; Lotsch, B. V.; Ozin, G. A. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2528–2554.
- (17) Schäfer, C. G.; Gallei, M.; Zahn, J. T.; Engelhardt, J.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309–2318.
- (18) Galisteo-López, J. F.; Ibisate, M.; Sapienza, R.; Froufe-Pérez, L. S.; Blanco, Á.; López, C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30–69.
- (19) Ozin, G. A.; Arsenault, A. C. *Mater. Today* **2008**, *11*, 44–51.
- (20) You, B.; Shi, L.; Wen, N.; Liu, X.; Wu, L.; Zi, J. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6624–6626.
- (21) Jiang, P.; Ostojic, G. N.; Narat, R.; Mittleman, D. M.; Colvin, V. L. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 389–393.
- (22) Griesbeck, B.; Egen, M.; Zentel, R. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4023–4025.
- (23) Li, H.-L.; Marlow, F. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1803–1810.
- (24) Jiang, P.; McFarland, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13778–13786.
- (25) Mihi, A.; Ocaña, M.; Míguez, H. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2244–2249.
- (26) Ruhl, T.; Hellmann, G. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3502–3505.
- (27) Ruhl, T.; Spahn, P.; Hellmann, G. P. *Polymer* **2003**, *44*, 7625–7634.
- (28) Pursiainen, O. L. J.; Baumberg, J. J.; Winkler, H.; Viel, B.; Spahn, P.; Ruhl, T. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1484–1487.
- (29) Ruhl, T.; Spahn, P.; Winkler, H.; Hellmann, G. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1385–1393.
- (30) Schäfer, C. G.; Smolin, D. A.; Hellmann, G. P.; Gallei, M. *Langmuir* **2013**, *29*, 11275–11283.
- (31) Finlayson, C. E.; Spahn, P.; Snoswell, D. R.; Yates, G.; Kontogeorgos, A.; Haines, A. I.; Hellmann, G. P.; Baumberg, J. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1540–1544.
- (32) Pursiainen, O. L. J.; Baumberg, J. J.; Ryan, K.; Bauer, J.; Winkler, H.; Viel, B.; Ruhl, T. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 101902.
- (33) Viel, B.; Ruhl, T.; Hellmann, G. P. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5673–5679.
- (34) Haines, A. I.; Finlayson, C. E.; Snoswell, D. R.; Spahn, P.; Hellmann, G. P.; Baumberg, J. J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, OP305–308.
- (35) Müller, P.; Wagner, K.; Müller, R.; Quiring, B. *Angew. Makromol. Chem.* **1977**, *65*, 23–39.
- (36) Wiczorrek, W.; Lohse, F.; Gempeler, H.; Schneider, W.; Neffgen, B.; Scherzer, W. Polyaddukte. In *Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, 1st ed.; Stoye, D., Freitag, W., Eds.; Carl Hanser Verlag: München, Germany, 1996; pp 183–229.
- (37) Wolf, E. Process for the preparation of isocyanate-free uretdiones from isophorone-diisocyanate. U.S. Patent 009 004 301, July 27, 1999.
- (38) Wolf, E. Powder coating and its use for thermoresistant substrates. European Patent EP 0780416, June 25, 1997.
- (39) Phai, L.; Viollaz, F.; Camberlin, Y.; Lam, T. M.; Pascault, J.-P. *Makromol. Chem.* **1984**, *185*, 281–295.
- (40) Wicks, Z. W. *Progr. Org. Coat.* **1975**, *3*, 73–99.
- (41) Risch, N.; Westerwelle, U.; Kiene, J.; Keuper, R. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 616–619.
- (42) Spahn, P. *PhD Thesis*; Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, Germany, 2008.
- (43) Lorenz, O.; Decker, H.; Rose, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, *122*, 83–99.



- (44) Cunliffe, A. V.; Davis, A.; Farey, M.; Wright, J. *Polymer* **1984**, *26*, 301–306.
- (45) Gerard, J. F.; Perchee, P. L.; Pham, Q. T. *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 1719–1737.
- (46) Lomölder, R.; Plogmann, F.; Speier, P. J. *Coat. Technol.* **1997**, *69*, 51–57.
- (47) Rochery, M.; Vroman, I.; Lam, T. M. J. *Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2000**, *37*, 259–275.
- (48) Holden, G.; Hansen, D. R. Styrenic Thermoplastic Elastomers. In *Thermoplastic Elastomers*, 3rd ed.; Holden, G., Kricheldorf, H. R., Quirk, R. P., Eds.; Carl Hanser Verlag: München, Germany, 2004; pp 45–68.

### 7.1.2. Vollständig reversibler Formübergang von weichen Kugeln in elastomeren Polymer-Opalfilmen

Im folgenden Abschnitt wird die Herstellung von Opalfilmen auf der Basis von unvernetzten Kernen und einer hochvernetzten elastomeren Matrix beschrieben, deren optische Eigenschaften durch einen mechanisch und thermisch induzierten Formübergang der eingebetteten Kern-Partikel reversibel geschaltet werden konnten. Hierfür wurden neuartige hart-weiche CIS-Partikel aus unvernetzten PS-Kernen und einer PEA-Schale mit einer stufenweisen Saatemulsionspolymerisation synthetisiert. Der kontrollierte und stufenweise Aufbau der CIS-Partikelarchitektur konnte sowohl durch TEM-Untersuchungen als auch mit DLS-Messungen nachgewiesen werden. In dem anschließenden Extrusionsschritt wurde in das Vorläufermaterial das bifunktionale Monomer BDDA sowie die Photoinitiatoren des Typs Darocur 1173 der Ciba AG (jetzt Teil der BASF SE) und Benzophenon homogen eingearbeitet. Dieser neuartige Prozess brachte zwei Vorteile: Zum einen ermöglichte der Einsatz von BDDA eine nachträgliche radikalische Vernetzung der Filme durch Bestrahlung mit UV-Licht und zum anderen konnten die CIS-Partikel bei Temperaturen weit unterhalb der Glastemperatur der PS-Kerne verarbeitet werden. Durch eine Kombination aus Walzen, EIRS-Methode und anschließender UV-Vernetzung (vgl. Kapitel 6) konnten mehrere Meter eines sehr homogenen elastomeren Opalfilms mit brillanten Relexionsfarben hergestellt werden. Sowohl die kristalline Ordnung als auch die sphärische Form der Kern-Partikel konnte anhand von TEM-Untersuchungen an Dünnschnitten in verschiedenen Orientierungen des Films nachgewiesen werden. Die mechanischen Eigenschaften des Films wurden mit Zugdehnungsmessungen charakterisiert. Vor der Vernetzung waren die Filme weich und verformbar und verhielten sich bei mechanischer Belastung wie eine viskose Flüssigkeit. Nach der Vernetzung waren die Filme zugfest und zeigten ein gummiartiges Verhalten innerhalb eines linearen Elastizitätsbereiches bis zu einer Dehnung von 60 %. In Ergänzung zu den TEM-Untersuchungen wurden die kristalline Ordnung und zusätzlich die mechano-optischen Eigenschaften des vernetzten Films mit der UV/Vis-Transmissionsspektroskopie charakterisiert. Die Spektren waren im Wesentlichen durch einen intensiven Bragg-Peak im NIR-Bereich gekennzeichnet, der auf die selektive Rückstreuung des Lichts von der (111)-Ebene des fcc-Gitters zurückgeführt werden konnte. Dehnungs-abhängige UV/Vis-Messungen zeigten eine starke Blauverschiebung des Bragg-Peaks unter mechanischer Belastung und ein vollständig reversibles mechanochromes Verhalten nach der Entspannung. Da sich die mechano-optischen Eigenschaften des untersuchten Films nicht von denen in Vorgängerstudien unterschieden (vgl. Kapitel 7.1.1), konnte der Nachweis erbracht werden, dass die unvernetzten PS-Kernpartikel bei Raumtemperatur inhärent stabil waren und unter diesen Bedingungen nicht deformiert werden konnten. Daraufhin wurden die thermischen Eigenschaften des Films mit der DSC untersucht, um die Möglichkeit einer Formänderung der PS-Kerne innerhalb der elastomeren kolloidal-kristallinen Struktur unter Belastung bei erhöhter Temperatur zu evaluieren. Der vernetzte Film zeigte Glasübergangstemperaturen von  $T_g = -5.2\text{ °C}$  und  $T_g = 108.5\text{ °C}$ , entsprechend der vernetzten P(EA-co-BDDA)-Matrix und der unvernetzten PS-Kerne. Auf der Basis dieser Studie gelang es nun, die PS-Kerne oberhalb der  $T_g$  von PS unter Druck zu verformen, ohne die Opalstruktur, aufgrund der hochvernetzten elastomeren Matrix, zu zerstören. Winkelabhängige UV/Vis-Messungen an den Filmen vor und nach dem Pressen des Films bei erhöhter Temperatur offenbarten, dass sich die Periodizität des kolloidal-kristallinen Gitters stark änderte und eine enorme Blauverschiebung des reflektierten Lichts vom NIR- in den roten Spektralbereich bewirkte. Gleichzeitig wurden winkelabhängige Reflexionen an der (111)-Ebene und der (200)-Ebene beobachtet, die zum einen die perfekte 3D-Ordnung vor und nach der Druck-induzierten Deformation und zum anderen die 3D-Strukturänderung innerhalb des Films belegten. Mit TEM-Untersuchungen von Ultradünnschnitten in verschiedenen Orientierungen des Filmes konnte die außerordentlich homogene Verformung der eingebetteten PS-Kerne von den ursprünglich sphärischen Kugeln zu oblaten Sphäroiden mit einem Aspektverhältnis von 2.5 bewiesen werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass dieser Prozess vollständig reversibel ist, da die thermodynamisch stabile Form für Polymerpartikel oberhalb der Glastemperatur die sphärische Kugel ist. Beim Erhitzen zeigten die Filme oberhalb der  $T_g$  von PS invertierte Farbverschiebungen (Rotverschiebung). Der vollständig reversible Formübergang von oblaten Sphäroiden zurück zu sphärischen Kugeln konnte durch TEM-Untersuchungen sowie mit winkelabhängigen UV/Vis-Transmissionsmessungen eindeutig belegt werden. Nach der

---

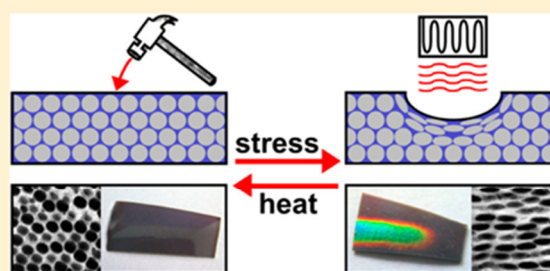
thermischen Behandlung konnten die ursprünglichen optischen Eigenschaften des Films mit exakt identischer Position der photonischen Pseudobandlücke wiederhergestellt werden. Diese neue Art von Opalfilmen mit reversibel schaltbaren optischen Eigenschaften auf Basis des vollständig reversiblen Formübergangs der eingebetteten unvernetzten Kerne zu oblaten Sphäroiden oder zu sphärischen Kugeln könnte sich zukünftig in der Anwendung als Deformationssensor bewähren.

# Fully Reversible Shape Transition of Soft Spheres in Elastomeric Polymer Opal Films

Christian G. Schäfer, Daniel A. Smolin, Goetz P. Hellmann, and Markus Gallei\*

Ernst-Berl-Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, D-64287, Germany

**ABSTRACT:** Core-interlayer-shell (CIS) beads featuring noncross-linked hard cores were used to prepare large and well-defined elastomeric opal films with remarkably distinct iridescent reflection colors. The matrix of the opal films was cross-linked by UV-irradiation after compression molding of the CIS beads mixed with a bifunctional monomer. Stress-induced deformation of the embedded PS cores lead to hexagonally arranged spheroid oblates with an aspect ratio of 2.5. Optical characterization shows that bead deformation provokes a tremendous photonic band gap shift of about 160 nm. Fully reversible shape transition from the spheroid oblates back to the spherical beads and hence full recovery of the original photonic band gap can be achieved.



## INTRODUCTION

Photonic band gap materials have attracted a great deal of attention as potential candidates for various optoelectronic applications.<sup>1–6</sup> With easily accessible monodisperse colloids, such materials can be prepared by an inexpensive and convenient bottom-up process. A good optical performance with iridescent reflection colors, caused by Bragg diffraction of visible light, is obtained after colloidal crystallization.<sup>7–15</sup> This optical feature for 3D photonic band gap materials has been forecast in the pioneering works of John<sup>16</sup> and Yablonovitch.<sup>17</sup> A recent review dealing with self-assembled photonic materials is given by López et al.<sup>18</sup> So-called *elastomeric polymer opals*, where monodisperse beads with diameters typically in the range of 200–350 nm are embedded in a soft matrix, can be fabricated to yield reversible stretch-tunable films showing remarkable color changes due to a bend or stretch modification of the 111 (200) plane spacing.<sup>19–21</sup> The lattice distances in these soft opal films—and hence the reflected colors—have been varied, e.g., as a function of an applied voltage,<sup>11</sup> as well as other external triggers such as organic solvents, pH value, or transition metals are well-known.<sup>22–24</sup> Taking advantage of a responsive core/shell structure or polymer matrix led to fascinating tunable materials which are definitely interesting candidates for, e.g., sensing devices or as actuation systems.<sup>6</sup> Mechano-responsive materials attracted tremendous attention in recent years for various sensing applications.<sup>25–29</sup> The lack of mechanical strength in elastomeric opal films can be overcome by subsequent photocross-linking of the soft matrix after the film preparation, so that good optical performance can be combined with a fully reversible mechanochromic behavior.<sup>30</sup> Moreover, the precise arrangement of the particles in such films can be improved by combinations of melting and shear-ordering methods.<sup>31–35</sup>

Theoretical calculations suggested that periodically arranged ellipsoidal structures are promising candidates to create novel optical materials due to their possibility to lift the degeneracy of photonic band gaps (PBG).<sup>5,36</sup> In the past, researchers made an effort to obtain such well-defined form-anisotropic particles especially for optical and biological applications.<sup>37–44</sup> Van Blaaderen et al. reported the formation of photonic crystals based on inorganic ellipsoidal particles obtained using ion irradiation.<sup>45,46</sup> Colloidal crystals embedded in elastomeric films can undergo a spherical shape transition accompanied with color change by applying strain.<sup>47</sup> Choi et al. reported the deformation of polystyrene (PS) spheres embedded in a composite colloidal crystal with a remarkable tuning of the stop band while applying compressive stress.<sup>48</sup>

In the present study, we synthesize monodisperse core interlayer shell (CIS) beads with noncross-linked hard PS cores. In general, the CIS architecture of the latex spheres can be used for the easy-scalable and inexpensive bottom-up manufacturing of large-area opal films. Stretch-tunable opal films of all colors can be prepared by melt compression from these latex spheres varying in diameter.<sup>33</sup> For this purpose, only minor changes have to be made in emulsion polymerization protocols, as previously reported. Highly ordered elastomeric polymer opal films are obtained by a shearing process of the corresponding melt of hard core/soft shell CIS beads in the presence of added butanediol diacrylate (BDDA) for matrix cross-linking reaction. This monomer was used for subsequent UV-cross-linking of the soft polymer matrix which led to stretch-tunable opal films with remarkable distinct iridescent color changes while applying strain. Stress-induced deformation

Received: June 24, 2013

Revised: August 11, 2013

Published: August 15, 2013



of the noncross-linked bead cores in the cross-linked elastomeric matrix leads to well-defined form-anisotropic spheroid oblates with an aspect ratio of 2.5. The still hexagonally arranged oblates show remarkable reflection colors with a tremendous shift (160 nm) of the photonic stop band. Thermal treatment of the opal films reveals a fully reversible shape transition of the soft spheres leading to the original optical properties of the elastomeric opal film.

## ■ EXPERIMENTAL SECTION

**Reagents.** Styrene (S), ethyl acrylate (EA), butanediol diacrylate (BDDA), and Darocure 1173 were obtained from BASF SE; allyl methacrylate (ALMA) and methyl methacrylate (MMA) from Evonik Röhm GmbH; and Dowfax 2A1 from Dow Chemicals. All other chemicals were purchased from VWR and Sigma Aldrich and used as received, if not otherwise stated. Prior to use in the emulsion polymerization, the stabilizers hydroquinone monomethylether and 1,2-dihydroxybenzene monomethylether were removed from the monomers. For this purpose, EA and MMA were extracted with 1 M sodium hydroxide solution, washed with water until the solution was neutral, and then dried over sodium sulfate. S was distilled under reduced pressure. ALMA and BDDA were destabilized using an ion exchanger (De-Hibit 200, PolySciences Europe GmbH).

**Instrumentation.** Transmission electron microscopy (TEM) was performed on a Zeiss EM10 with an operating voltage of 60 kV. For investigation of the single particles, the diluted dispersions were drop-casted on carbon-coated copper grids (Plano GmbH, Germany) and dried at room temperature. For the preparation of ultrathin sections of the opal films, pieces of the films were embedded in an epoxy resin (UHU endfest) and cut into slices of 50 nm using an ultramicrotome Ultracut UTC (Leica) equipped with a diamond knife. The sample chamber had a temperature of  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  during cutting. A mixture of dimethyl sulfoxide and water (70:30 by volume) was used as floating liquid. The ultrathin sections were contrasted with ruthenium tetroxide (0.5 wt % in water). TEM images were recorded with a slow-scan CCD camera TRS (Tröndle). Dynamic light scattering (DLS) measurements of the beads were performed on a Nanophox photon cross-correlation spectrometer (Sympatec). The experiments on diluted dispersions of the beads after each step of the particle synthesis were carried out at an angle of  $90^{\circ}$  at  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Transmission spectra were recorded with a Lambda 40 UV/vis spectrophotometer (Perkin-Elmer). Transmission spectra of samples that were cut from the films perpendicular to the process direction were recorded for incident angles  $\theta$  of  $90^{\circ}$ – $20^{\circ}$  using a custom-made sample holder with a rotatable plate with scalable angle. The samples were rotated about the process direction. Transmission measurements as a function of strain  $\epsilon$  were carried out at normal light incidence. For this purpose, a  $2 \times 1\text{ cm}$  strip that was cut from the film perpendicular to the process direction was uniformly stretched with a custom-made sample holder, while the optical properties were measured *in situ*. The deformation of the samples was characterized in a tensile tester Zwicki-Line (Zwick), using dog bones that were cut from the films perpendicular to the process direction. Single stress–strain tests up to the tearing point were performed with a strain rate of  $10\text{ min}^{-1}$ . Thermal properties of the films were characterized using a differential scanning calorimeter (DSC) DSC-1 (Mettler Toledo) in the temperature range from  $-50$  to  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  with a heating rate of  $10\text{ K min}^{-1}$ .

**Synthesis of Core-Interlayer-Shell (CIS) Beads.** Under argon, a 1 L flask equipped with stirrer and reflux condenser is filled at  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  with a cold monomer emulsion consisting of 280 g deionized water, 0.40 g MMA, 3.60 g S, and 0.20 g sodium dodecylsulfate (SDS). The polymerization is initiated immediately by adding 50 mg sodium bisulfite 200 mg sodium peroxodisulfate (SPS), and 50 mg sodium bisulfate in this sequence (PS seed). After 10 min, a monomer emulsion containing 7.0 g MMA, 70.0 g styrene, 0.23 g SDS, 0.23 g Dowfax 2A1, 0.2 g KOH, and 90 g water is added continuously over a period of 3 h (PS core). After 30 min of reaction time, 50 mg SPS are added. After additional 15 min, a monomer emulsion containing 2 g ALMA, 18 g EA, 0.04 g SDS, 0.13 g Dowfax 2A1, 0.1 g KOH, and 30 g

water is added continuously within 1 h (PEA interlayer). After 30 min of additional reaction time, a monomer emulsion of 125.8 g EA, 0.40 g SDS, 0.2 g KOH, and 160 g water is added continuously over a period of 5 h (PEA shell).

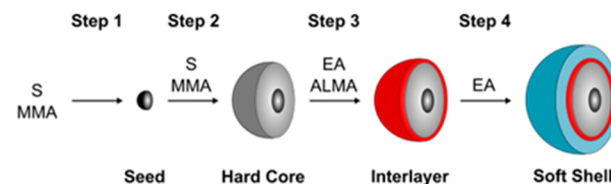
**Opal Film Preparation.** For preparation of elastomeric polymer opal films, the latices (containing 30 wt % polymer) are coagulated in methanol, containing a small amount of saturated sodium chloride solution, filtered, and dried. The elastomeric mass, together with 0.05 wt % of carbon-black powder (Special Black 4, Degussa), 1 wt % benzophenone, 1 wt % Darocure 1173 and 10 wt % BDDA, are extruded at  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  into millimeter-sized ribbons using a lab microextruder (micro1, DSM Research). In order to produce thin films, the opaline samples used for the experiments are preformed with a chill roll (CR136-350, Dr. Collin) at  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Extruded strands of the opal polymer mixture with 10 wt % of BDDA are continuously fed to the roller, which has a compressive downward pressure of 200 bar, and are directly squeezed between polyethylene terephthalate (PET) foil (Mylar A 75, DuPont) into multimeter long and approximately 4 cm wide opal film sandwiches. The gap between the two rollers is typically set to produce thicknesses on the order of  $100\text{ }\mu\text{m}$ . Then, the preformed opal film sandwiches are processed over a coated stainless steel hot plate, with an apex angle of  $45^{\circ}$  and a radius of curvature  $<0.5\text{ mm}$ . For this purpose, the thin-film sandwiches are drawn over the heated plate at speeds of  $10\text{ mm s}^{-1}$  several times in both directions to produce highly ordered opaline samples. For subsequent cross-linking of the opal films, the films are irradiated with an industrial-type mercury lamp (UV Cube 2000, Dr. Hoenle). The output power of the lamp is 1000 W. The PET-covered opal films are irradiated at a distance of 4 cm for 2 min from both sides.

**Reversible Shape Transition.** For preparation of opal films with disk-like building blocks, a compression molding technique is applied. For this purpose,  $4 \times 4\text{ cm}$  pieces of the preformed and cross-linked elastomeric polymer opal film sandwiches are heated to  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  between the plates of a laboratory press (300E, Dr. Collin) and then uniaxial compression is induced with a pressure of 250 bar. After 1 s, the sample is allowed to cool to room temperature. For switching the deformed oblate spheroids back to the original spherical shape, the films are heated to  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 3 min and are allowed to cool to room temperature.

## ■ RESULTS AND DISCUSSION

**Synthesis and Characterization of Core-Interlayer-Shell (CIS) beads.** CIS beads with noncross-linked rigid cores and surface-anchored soft elastomeric shells were synthesized using semicontinuous and stepwise emulsion polymerization (Scheme 1). In the first step, poly(styrene-*co*-methyl meth-

**Scheme 1.** Synthesis of the CIS Beads with Non-Cross-Linked Hard Cores

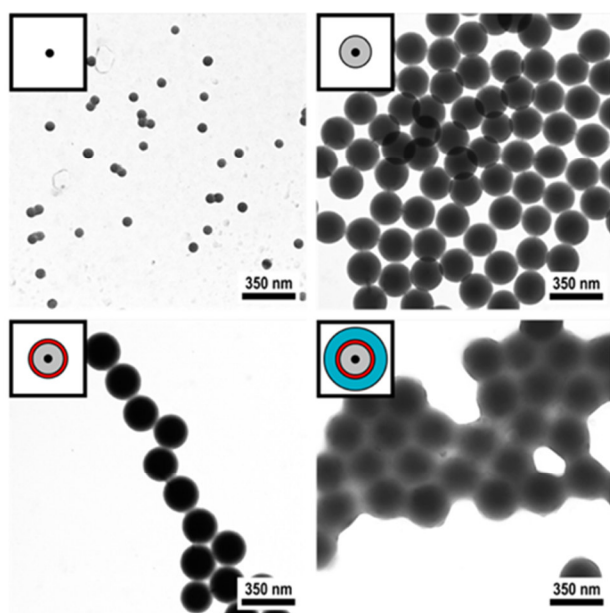


acrylate) seeds were synthesized in a batch process followed by the continuous addition of styrene (S) and methyl methacrylate (MMA) to obtain nondeformable hard beads in the second step. In contrast to reported procedures,<sup>15</sup> the previously investigated cross-linker, butanediol diacrylate (BDDA), was replaced by MMA to obtain hard cores with the intrinsic capability for deformation at elevated temperatures. In the third step of the emulsion polymerization, a slightly cross-linked poly(ethyl acrylate-*co*-allyl methacrylate) interlayer was formed, followed by the addition of ethyl acrylate (EA) to finally obtain



the film-forming soft shell (step 4). The outer soft shell is partially grafted to the cores due to the cross-linking agent containing interlayer. We took advantage of the soft PEA shell to generate colloidal crystals embedded in an elastomeric matrix with the intrinsic capability for subsequent UV-supported cross-linking reaction. This feature enables one to process the beads at temperatures lower than the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the cores. Thus obtained highly ordered colloidal-crystalline structures can be stabilized in a UV-curing step, leading to inherently stable, but flexible films in which the PS-cores are embedded in a highly cross-linked PEA matrix.

The controlled build-up of the CIS beads was verified by transmission electron microscopy (TEM). In Figure 1, TEM

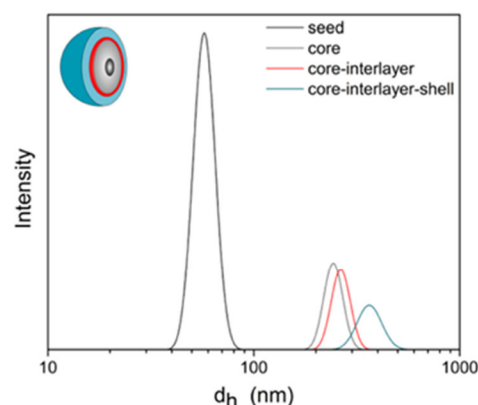


**Figure 1.** TEM images of CIS beads with noncross-linked cores after each step of the particle synthesis. Scale bars correspond to 350 nm.

images of the beads after each step of the CIS bead synthesis are given, demonstrating that monodisperse seeds (step 1), core beads (step 2), core-interlayer beads (step 3) and finally hard core - soft shell beads (step 4) are obtained. The TEM image of the PEA grafted beads after the last functionalization step clearly shows the formation of a soft outer shell which tended to film formation during the sample preparation for TEM measurements.

In addition to TEM investigations, the hydrodynamic diameters and size distributions of the beads after each step of the applied synthetic protocol were characterized using dynamic light scattering (DLS). From Figure 2, it can be concluded that successively increasing hydrodynamic diameters and narrow size distributions were obtained after each step of the emulsion polymerization process, furnishing proof for the successful stepwise synthesis of monodisperse CIS beads.

The average diameters of the beads were determined by using TEM and DLS measurements after each synthetic step and they were in excellent agreement with expectations. The average diameter of the latex beads obtained by TEM ( $d_{\text{TEM}}$ ) and hydrodynamic diameters ( $d_{\text{DLS}}$ ) obtained by DLS measurements are compiled in Table 1. The bead diameter and error



**Figure 2.** DLS investigations of the CIS beads to determine the hydrodynamic diameters and size distributions after each step of the stepwise emulsion polymerization process.

for the average diameter were determined by taking the mean for at least 200 particles out of the TEM images.

**Table 1.** Comparison of Average Bead Diameters Determined by TEM and DLS Measurements

sample	$d_{\text{TEM}}$ (nm)	$d_{\text{DLS}}$ (nm)
seed	$62 \pm 5$	$58 \pm 4$
core	$222 \pm 7$	$244 \pm 15$
core-interlayer	$235 \pm 9$	$264 \pm 17$
CIS	$340 \pm 20$	$363 \pm 33$

**Preparation and Characterization of Opal Films.** The promising technique for the production of highly ordered elastomeric polymer opal films based on shearing the melt of hard core/soft shell CIS beads was developed in the past decade.<sup>31–33</sup> This technique enables the formation of large-area films which reflect spectrally distinct colors due to Bragg reflection from the fcc lattice as function of the incident angle.<sup>49</sup> Due to their elastomeric feature, these films also show remarkable color changes due to a precisely controlled lattice deformation.<sup>15,20,50</sup> In recent years, this technique has been optimized by using a combination of extrusion, rolling, and edge-induced rotational shearing steps, leading to monodomain bulk-ordered films on the multimeter length scale enhancing the structure-dependent iridescent color tremendously.<sup>35,51</sup> However, this melt crystallization process at elevated temperatures has certain requirements to fulfill: first, the soft elastomeric shells of the latex beads have to be processable in a melt-like flow. Second, in order to achieve the organization of the beads in the melt, it is essential that the soft shells are partially grafted onto the cores. As opposed to enabling the melt flow and the subsequent crystallization, the cores must keep their original shape. Hence, the cores have to be cross-linked to preserve their shape while processing. The major problem with melt crystallization process was that it yields uncross-linked films which cannot be drawn reversibly. Cross-linking of the opal films is very useful to achieve satisfactory elasticity, hardness, and durability. In the absence of cross-linking, the opal films tend to flow under load or stress. A solution for this is the cross-linking of the films a posteriori after their preparation in the melt. Unfortunately, the soft polymer shell of the beads does not contain residual acrylic or methacrylic moieties that can be used for efficient UV-

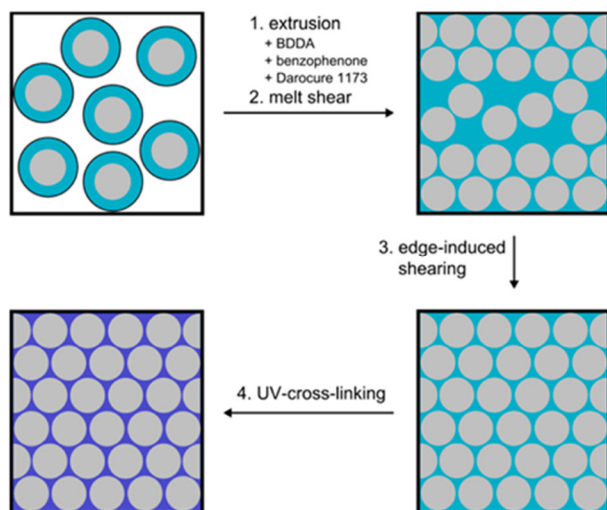


supported cross-linking reaction. Without such reactive groups, UV cross-linking is rather inefficient. One efficient strategy for subsequent opal film cross-linking has been explored so far,<sup>20</sup> in which benzophenone was used as a photoinitiator to induce cross-linking via H-atom abstraction from the polymer chains and subsequent polymer radical recombination. Typically, an irradiation time of approximately 20 min has to be applied to achieve a moderate increase in mechanical strength. Thus obtained elastomeric opal films revealed a slight enhancement of the mechanical properties under strain.

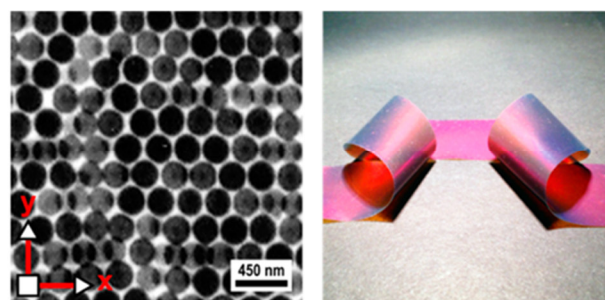
Recently, it has been found that the addition of multifunctional monomers into the melt of the beads significantly improves the processability of the opal polymers. This enables the convenient introduction of (meth)acrylic compounds for a subsequent UV-mediated curing based on a free radical polymerization.<sup>52</sup> Compared to previously reported UV-curing based on benzophenone addition to the molten elastomeric mass, the cross-linking reaction supported by (meth)acrylic based monomer addition proceeds much faster, on the time scale of a few minutes (0.5 to 4 min). As another benefit of this method, the films reveal a tremendously improved mechanical performance with an almost rubbery-like behavior of the prepared films. The significant increase of the melt flow index allowed processing of the precursor CIS beads at lower temperatures in the temperature range from room temperature to 80 °C.<sup>52</sup>

We took advantage of the monomer-based cross-linker addition to generate colloidal crystals of CIS beads with noncross-linked PS cores revealing the intrinsic capability for subsequent UV-supported cross-linking reaction. This strategy enables the production of a stable and stretchable matrix and processing of the beads at temperatures lower than the  $T_g$  of the PS cores. A full description of the process, which consisted of a combination of coagulation, extrusion, rolling, edge-induced rotational shearing and UV-cross-linking processes (Scheme 2), yielding multimeter long films of elastomeric polymer opals, is given in the Experimental Section. Prior to the melt-shear-ordering, cross-linking agents (e.g., BDDA, benzophenone, and photoinitiator Darocure 1173) were mixed into the precursor powder by using extrusion.

**Scheme 2. Processing of the CIS Beads into Highly-Ordered, Cross-Linked Elastomeric Polymer Opal Films**



During the melt-shearing at elevated temperature ( $T = 80$  °C), the grafted shells merged into a continuous molten matrix and the cores self-assembled in the shear field of the flowing melt in hexagonal layers of the (111) lattice planes. In this process, beads were continuously deposited along the protective foil, forming prearranged layers of the (111) planes, parallel aligned to the sample surface. The resultant opaline samples revealed brilliant and distinct iridescent colors, which can furthermore be improved during subsequent edge-induced shearing step, resulting in a fcc arrangement of hard PS cores in the soft PEA matrix. The precise arrangement of the surface parallel (111) planes could be demonstrated by ultrathin cross sections of corresponding film samples by using TEM (Figure 3, left).



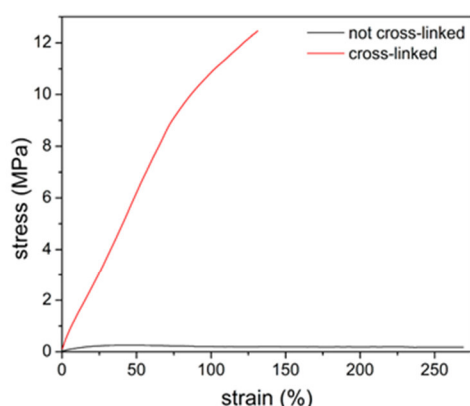
**Figure 3.** TEM image of an ultrathin section of a prepared elastomeric opal film showing the hexagonally ordered (111) plane (left) and a photograph of the film showing the strong iridescent reflection color (right).

PS cores (gray), precisely arranged in hexagonal layers of the (111) plane, embedded in the PEA matrix (light) are evidenced. Since this film was prepared by melt-shear processing at  $T = 80$  °C, below the glass transition of the PS cores, these have not been deformed. The spheres in Figure 3 (left) are indeed not elongated, and no deformed beads could be observed by TEM investigations. The PS cores can be assumed to be rigid under these process conditions. Herein, finally produced samples were strands with a low refractive index contrast ( $\Delta n \approx 0.12$ ) elastomeric opal films with a width of 4 cm and a thickness of around 100  $\mu\text{m}$  showing strong iridescent reflection colors (Figure 3, right). As demonstrated in the photograph, very homogeneous samples could be prepared by the edge-induced rotational shear technique. This process leads to a perfectly ordered opaline structure, while subsequent cross-linking reaction provided inherently stable, but flexible films in which the PS cores are allowed to undergo a reversible shape transition at temperatures higher than the  $T_g$  of PS.

The formation of an elastomeric structure was achieved by cross-linking the PEA matrix with BDDA monomer via irradiation with UV light (1000 W for  $2 \times 2$  min). The mechanical performance of the elastomeric polymer opal films before and after UV-supported cross-linking reaction was characterized with a tensile tester, using dog bones that were cut from the film strands perpendicular to the process direction. Single stress–strain tests up to the tearing point were carried out (strain rate  $10\% \text{ min}^{-1}$ ). The resulting stress–strain curves are given in Figure 4.

The uncured film—free of any cross-links—was a soft and stretchable material, but it was not an elastomer. It could only be drawn almost indefinitely with a stress level below 1 MPa,



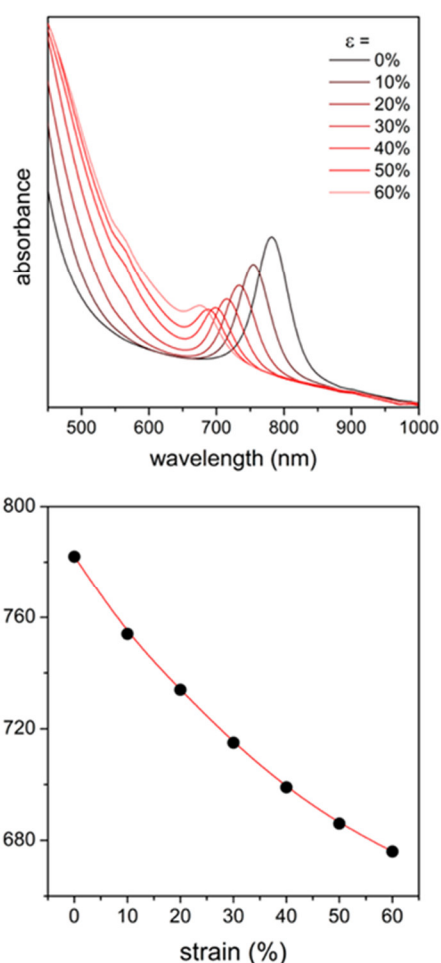


**Figure 4.** Stress–strain curve of an elastomeric polymer opal film before and after UV-cross-linking.

classifying this material as a viscous liquid. The cross-linked film was much stiffer, exhibiting a rubber-like behavior until strains of  $\varepsilon = 60\%$ . It could be deformed to 130% of its length at a steadily increasing stress up to  $\sigma \cong 12$  MPa. As expected, the monomer-supported cross-linking reaction led to elastomeric polymer opal films with an almost rubber-like behavior, which is the basic prerequisite for a completely reversible film deformation.

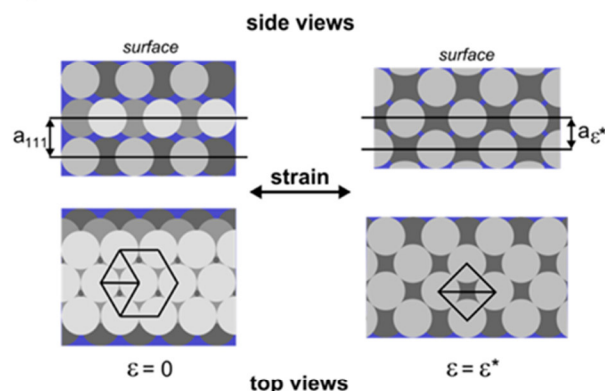
The crystalline order of the cross-linked elastomeric polymer opal films as well as the mechano-optical performance was characterized by using UV/vis spectroscopy in addition to previous TEM investigations. The UV/vis spectrum of the prepared film was measured in transmission mode. Additionally, to investigate the strain-induced effects and the 3D structure changes in the polymer opal fcc lattice, transmission spectra as a function of strain  $\varepsilon$  at normal irradiation ( $\theta = 90^\circ$ ) were also measured. For this purpose, a strip cut from the film strands perpendicular to the process direction was uniformly stretched while the optical properties were simultaneously measured (Figure 5). The transmission spectra as a function of strain  $\varepsilon$  in Figure 5 were measured at normal irradiation ( $\theta = 90^\circ$ ). Hence only the Bragg peak corresponding to the (111)-lattice planes could be observed.

The stop-band corresponding to the (111)-lattice planes generates a Bragg peak whose spectral position in the NIR corresponds to the plane spacing of stacks of the hexagonally arranged PS cores. Shifting of the (111) plane stop band was clearly visible in transmission spectra, as the strain was increased from 0% to 60%, while the maximum absorbance decreased slightly (Figure 5, top). The spectra featured a Bragg peak due to selective backward scattering from the (111) planes of the fcc lattice, which shifted upon film elongation to shorter wavelengths (Figure 5, bottom). The blue shift of the Bragg peak under increasing strain is based on decreasing the spacing of the (111) planes ( $a_{111}$ ) (Scheme 3). This behavior can be explained as follows: as the strain is increased from  $\varepsilon = \varepsilon_0$  to  $\varepsilon = \varepsilon^*$ , the stacked (111) planes parallel aligned to the surface approach each other causing the (111) planes spacing changes from  $a_{111}$  to  $a_{\varepsilon^*}$ . We note that the mechano-optical properties of the shown film are indeed the same as those in previously reported studies,<sup>15,20,50,53</sup> furnishing proof that the rigid PS cores in the opaline structure do not deform with applied strain under these conditions. Further evidence for the inherent stability of the beads was the completely reversible mechanochromic behavior after relaxation. The spectrum



**Figure 5.** UV/vis transmission spectra of the elastomeric opal film at different strains  $\varepsilon$  (top) and strain-dependent shift of the Bragg wavelength (bottom).

### Scheme 3. Reversible Strain-Induced Deformation of the Crystal Lattice



after relaxation was in complete agreement with the original spectrum.

In the next step, thermal properties of the film were studied to evaluate the possibility of shape transition of the PS building blocks inside the elastomeric colloidal crystalline structure under stress at elevated temperature. Thermal characteristics were examined by measuring the glass transition temperature

( $T_g$ ) of the polymer films. The corresponding DSC curve is given in Figure 6.

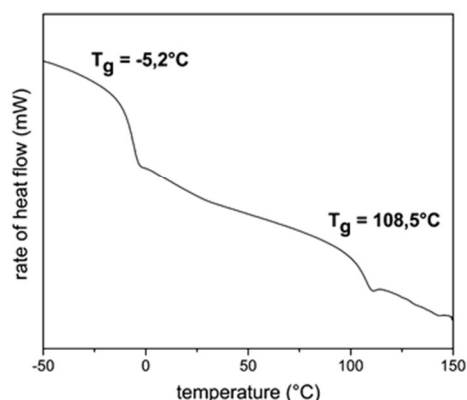


Figure 6. DSC curve of the cross-linked elastomeric polymer opal film.

The cross-linked film showed glass transition temperatures at  $T_g = -5.2$  °C and at  $T_g = 108.5$  °C corresponding to the cross-linked P(EA-co-BDDA) matrix and the PS cores. On the basis of these studies, it seemed feasible to deform the PS building blocks at temperature higher than  $T_g$  of the PS cores without destroying the opaline structure of the films due to their elastomeric feature, which will be discussed in the following.

**Compression Molding.** An elastomeric polymer opal film with disk-like building blocks was prepared from the preformed and cross-linked film by a compression molding process. A full description of the process is given in the Experimental Section. The film was preheated between the plates of a laboratory press to 120 °C, followed by applying pressure perpendicularly to the sample surface for a second. The compression molding process at a temperature higher than the  $T_g$  of the PS cores ( $T_g = 108.5$  °C) caused a stress-induced deformation from  $\sigma = 0$  to  $\sigma = \sigma^*$  of both the macroscopic elastomeric film and the individual PS beads embedded in the cross-linked PEA as illustrated in Scheme 4.

Figure 7 (top) shows the TEM images of the elastomeric polymer opal consisting of spherical PS particles embedded in a

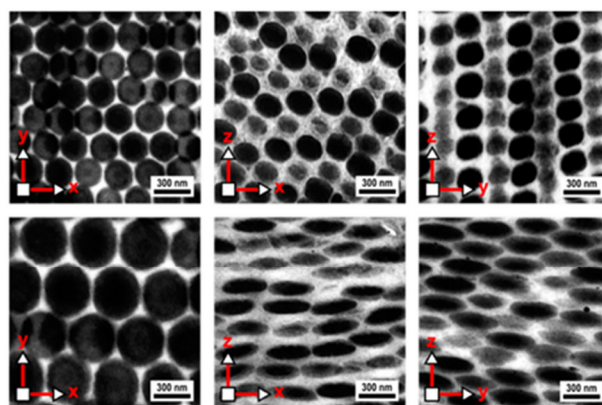
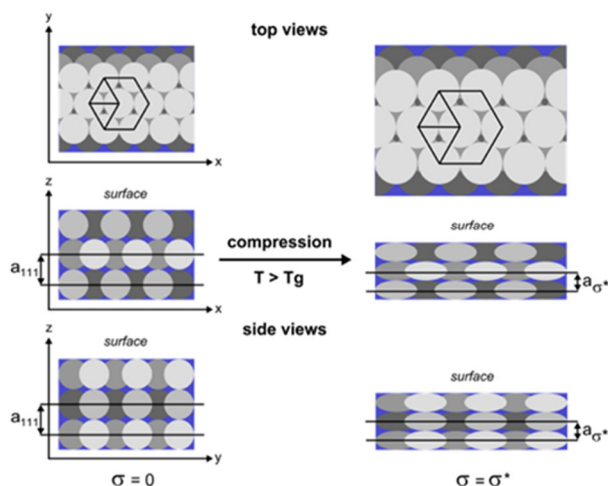


Figure 7. TEM images of ultrathin sections of a prepared elastomeric opal film in different film directions before (top) and after (bottom) compression molding process. Scale bars correspond to 300 nm.

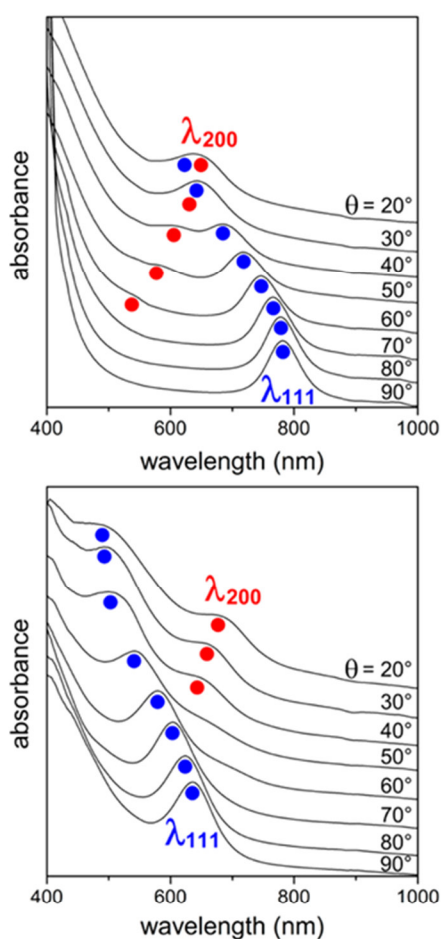
soft matrix prior to compression. The PS beads revealed a diameter of 220 nm in different film directions, representing both the periodic structure of the polymer opal before compression molding and the spherical shape of the beads. Over the complete film, the uniaxial compression force acts perpendicular to the film surface equally to the (111) lattice planes. Consequently, the compression affected not only the macroscopic film but also the individual PS building blocks. The compression results in expanding the PS beads in the x-y dimension in the (111) lattice plane (Figure 7, left), and in shrinking in the x-z- (Figure 7, middle) and y-z-direction (Figure 7, right) perpendicular to the (111) lattice plane. Compression results in a precise fcc arrangement of PS oblate spheroids embedded in the cross-linked PEA matrix, as shown in Figure 7 (bottom). Out of the TEM images, the hexagonally arranged (111) plane of the polymer opal after compression molding is evidenced, indicating that the high crystallinity of the elastomeric polymer opal remained after compression molding. The PS spherical building blocks were deformed almost uniformly into oblate spheroids throughout the whole macroscopic film. Cut ultrathin slices of the compressed sample revealed that the original bead diameter of 220 nm changed to 150 nm for one axis and 370 nm for the other axis of the oblates corresponding to an aspect ratio of 2.5.

Figure 8 shows the UV/vis spectra of the original (top) and the film after the compression molding process (bottom) as function of the angle  $\theta$ . At normal irradiation ( $\theta = 90^\circ$ ) the original polymer opal revealed a Bragg peak at a wavelength of  $\lambda_{111} = 780$  nm corresponding to the stop band of the surface parallel (111) lattice planes. After compression molding, the peak position of the stop band shifted enormously to 620 nm while the amplitude of absorbance remains. This behavior can be explained as follows: during compression of the building blocks in the (111) lattice plane, the lattice spacing in the (111) direction  $a_{111}$  decreased to  $a_{\sigma^*}$  due to the decreasing small axis of the oblate spheroids (Scheme 4). In addition, angle-dependent transmission measurements were carried out to characterize the 3D nature of the compression-induced structure changes in the polymer opal fcc-lattice. Transmission spectra were recorded for incident angles  $\theta$  of  $90^\circ$  to  $40^\circ$  (Figure 8). Shifting of Bragg peak wavelengths of the (111) lattice planes for both, the original polymer opal film and the film after deformation, were obvious due to the incident angle dependency of the lattice resonance. Spectral properties can be

Scheme 4. Deformation of the Elastomeric Polymer Opal Building Blocks by Compression Molding Process at  $T > T_g$  (PS)





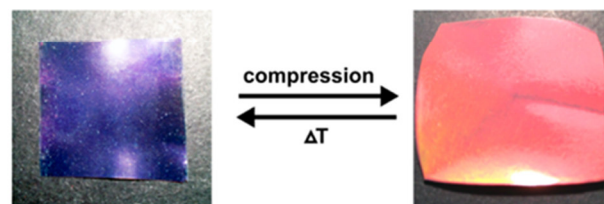


**Figure 8.** UV/vis transmission spectra of elastomeric polymer opal during the compression molding process as a function of angle  $\theta$ : original elastomeric polymer opal (top) and film after compression molding (bottom).

described by Bragg's law, while the maximum absorbance decreased slightly. Notably, a second feature is observed in Figure 8: an additional peak emerged caused by the photonic stop band or Bragg diffraction at lattice planes in the (200) direction. The (200) planes are expected to diffract light of smaller wavelengths compared to the (111) planes, which red-shifted with a decreasing incident angle. In Figure 8 (top), this feature can be observed starting from  $\theta = 60^\circ$  with an increasing intensity up to  $\theta = 40^\circ$ , until the resonances of the (111) and (200) are coincident at  $\theta \leq 30^\circ$ . Consequently, only one peak for both resonances is observed there. In Figure 8 (bottom), the resonance of the (200) lattice plane after compression is clearly visible in transmission spectra in the range of  $\theta = 40^\circ$  to  $20^\circ$  with increasing intensity. The peak position of the (200) stop band should reveal a red-shift after deformation of the building blocks, because the lattice spacing in the inclined (200) direction decreased due to the decreasing major axis of the oblate spheroids. Surprisingly, the stop band red-shifted only 40 nm compared to the original film, indicating that the deformation of the building blocks only slightly affected the oblique reclining (200) plane of the fcc lattice. To sum up the investigated spectral features, well-defined distinct opaline resonances have been evidenced for all angles of incidence, which additionally indicated the remarkable 3D

arrangement before and after deformation of the polymer opal building blocks. Furthermore, we could demonstrate that the compression molding process does not destroy the periodic structure of polymer opal embedded in the highly cross-linked elastomeric matrix.

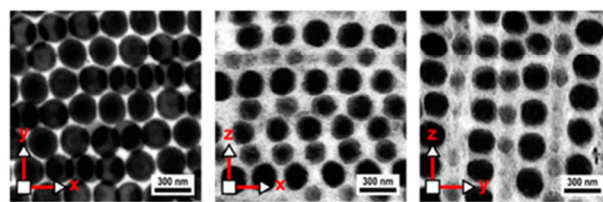
**Reversible Shape Transition of the Soft Spheres.** The compression molding process at elevated temperature resulted both in the deformation of the macroscopic PS/PEA film and the individual PS building blocks embedded by cross-linked PEA in the elastomeric opal. This process is completely reversible since the thermodynamically stable form for the polymer beads in the molten state is spherical. The PS particles are glassy at room temperature and transform into a viscous liquid above their  $T_g$ . As evidence that these oblate spheroids reveal nonequilibrium shapes, we heated the compressed films to  $120^\circ\text{C}$ , i.e., above the  $T_g$  of PS ( $T_g = 108.5^\circ\text{C}$ ). After 3 min, the film was allowed to cool to room temperature. As can be drawn from Figure 9 (right), a strong red reflection color



**Figure 9.** Optical images of an elastomeric polymer opal film after compression molding (right) and temperature-induced relaxation (left).

became visible after compression molding. Subsequent thermal treatment led to the initial state of the film (Figure 9, left). For this reason, complete reversibility of compression- and temperature-induced shape transition of the polymer opal building blocks embedded inside the opal could be assumed. One might wonder why the elastomeric opal film in Figure 9 (left) appears blue, although the stop band of the film is located in the NIR. As can be drawn from the transmission spectra in Figures 5 and 8, the whole spectra are dominated by a baseline which increases considerably to smaller wavelengths. The origin of this baseline had been discussed earlier.<sup>31</sup> This background, which is the only phenomenon in the transmission curve of completely disordered samples, represents the typical Mie scattering for colloids at the particles and lattice defects. Since the stop band of as-prepared elastomeric opals is located in the NIR, this is the only observable optical effect under white light irradiation. As a consequence, the sample in Figure 9 (left) features a violet color.

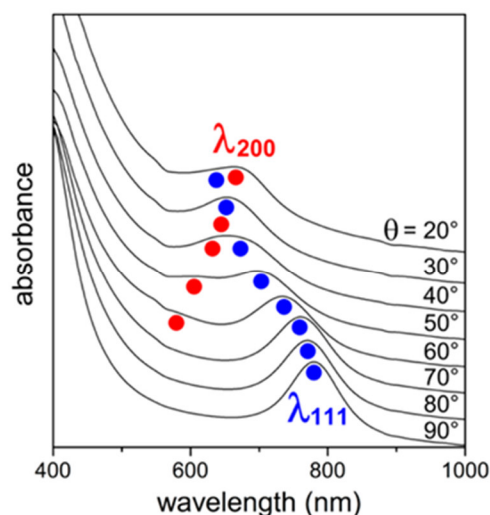
The TEM images in Figure 10 clearly show that the oblate PS particles regained their spherical shape when heated, i.e.,



**Figure 10.** TEM images of ultrathin sections of the elastomeric polymer opal film in different film directions after thermal treatment. Scale bars correspond to 300 nm.

heating allowed the original shape recovery. Furthermore, the periodic structure of polymer opal fully maintained due to elastomeric feature of the PEA matrix. This demonstrates that the shape-transition of the polymer opal building blocks inside the elastomeric polymer opal was completely reversible.

In addition to the TEM investigations, angle-dependent transmission spectra after heating were recorded and directly compared with the spectra of the original film in Figure 8 (left). After heating, complete reversible and reproducible tuning of the stop band was achieved (Figure 11). The stop band of the



**Figure 11.** UV/vis transmission spectrum of elastomeric polymer opal after thermal relaxation as a function of the angle  $\theta$ .

(111) lattice plane returned to the same wavelength ( $\lambda_{111} = 780$  nm) compared to the original film, implying that the periodicity of the opal structure was not influenced by the heating process. Melting of the PS building blocks led to a reproducible 160 nm red-shift of the Bragg peak position due to the increasing small axis and the decreasing major axis of the oblate spheroids back to the average bead diameter of the original beads of 220 nm. Upon heating, the angle-dependent optical properties of the polymer opal returned to their original states, causing a reversible red-shift of the (111) lattice plane resonance, while the resonance of the (200) planes was fully reversible blue-shifted.

## CONCLUSIONS

The easy-scalable preparation of elastomeric opal films featuring noncross-linked hard cores and a cross-linked matrix was reported. TEM investigations of ultrathin slices in three directions of the films furnished proof that the cores had a stringent spherical shape even after the applied melt shear process. The stretch-tunable opal films showed remarkable iridescent colors due to the Bragg reflection of the (111) lattice plane. Stress-induced deformation of the embedded PS cores led to hexagonally arranged and well-defined spheroid oblates with an aspect ratio of 2.5. UV/vis characterization revealed that the bead deformation was accompanied with a tremendous photonic band gap shift of about 160 nm compared to the photonic band gap for films composed of spherical beads. The fully reversible shape transition from spheroid oblates back to spherical beads was again evidenced by TEM characterization of ultrathin slices as well as studying the optical properties of

the elastomeric opal films. Exactly the same position of the photonic band gap could be achieved after thermal treatment as for the original opal films. The fascinating optical feature of the opal films caused by the fully reversible switching of the embedded noncross-linked cores to either oblates or spheres can be utilized, e.g., in deformation sensor applications.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors want to thank the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE Soft Control) for financial support of this work.

## ABBREVIATIONS

ALMA, allyl methacrylate; BDDA, butanediol diacrylate; CIS, core-interlayer-shell; DLS, dynamic light scattering; DSC, differential scanning calorimetry; EA, ethyl acrylate; MMA, methyl methacrylate; PBG, photonic band gap; PEA, polyethyl acrylate; PET, polyethylene terephthalate; PS, polystyrene; S, styrene; SDS, sodium dodecylsulfate; SPS, sodium peroxodisulfate; TEM, transmission electron microscopy; T<sub>g</sub>, glass transition temperature

## REFERENCES

- (1) Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, Y. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693–713.
- (2) Hynninen, A. P.; Thijssen, J. H.; Vermolen, E. C.; Dijkstra, M.; van Blaaderen, A. Self-Assembly Route for Photonic Crystals with a Bandgap in the Visible Region. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 202–205.
- (3) Maldovan, M.; Thomas, E. L. Simultaneous Localization of Photons and Phonons in Two-Dimensional Periodic Structures. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 251907–3.
- (4) Rue, R. D. L. Photonic Crystals: Microassembly in 3D. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 74–76.
- (5) Gonzalez-Urbina, L.; Baert, K.; Kolaric, B.; Perez-Moreno, J.; Clays, K. Linear and Nonlinear Optical Properties of Colloidal Photonic Crystals. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2268–2285.
- (6) Ge, J.; Yin, Y. Responsive Photonic Crystals. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 1492–1522.
- (7) Marlow, F.; Muldarisnur; Sharifi, P.; Brinkmann, R.; Mendive, C. Opals: Status and Prospects. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 6212–6233.
- (8) Stein, A.; Li, F.; Denny, N. R. Morphological Control in Colloidal Crystal Templating of Inverse Opals, Hierarchical Structures, and Shaped Particles. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649–666.
- (9) Zhang, J.; Li, Y.; Zhang, X.; Yang, B. Colloidal Self-Assembly Meets Nanofabrication: From Two-Dimensional Colloidal Crystals to Nanostructure Arrays. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4249–4269.
- (10) Lee, S. Y.; Gradon, L.; Janeczko, S.; Iskandar, F.; Okuyama, K. Formation of Highly Ordered Nanostructures by Drying Micrometer Colloidal Droplets. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4717–4724.
- (11) Zhao, Q.; Haines, A.; Snoswell, D.; Keplinger, C.; Kaltseis, R.; Bauer, S.; Graz, I.; Denk, R.; Spahn, P.; Hellmann, G.; Baumberg, J. J. Electric-Field-Tuned Color in Photonic Crystal Elastomers. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 101902–4.
- (12) Arsenaault, A. C.; Puzzo, D. P.; Manners, I.; Ozin, G. A. Photonic-Crystal Full-Colour Displays. *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 468–472.



- (13) Vlad, A.; Frölich, A.; Zebrowski, T.; Dutu, C. A.; Busch, K.; Melinte, S.; Wegener, M.; Huynen, I. Direct Transcription of Two-Dimensional Colloidal Crystal Arrays into Three-Dimensional Photonic Crystals. *Adv. Funct. Mat.* **2013**, *23*, 1164–1171.
- (14) von Freymann, G.; Kitaev, V.; Lotsch, B. V.; Ozin, G. A. Bottom-up Assembly of Photonic Crystals. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2528–2554.
- (15) Schäfer, C. G.; Gallei, M.; Zahn, J. T.; Engelhardt, J.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M. Reversible Light-, Thermo-, and Mechano-Responsive Elastomeric Polymer Opal Films. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309–2318.
- (16) John, S. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486–2489.
- (17) Yablonovitch, E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059–2062.
- (18) Galisteo-López, J. F.; Ibasate, M.; Sapienza, R.; Froufe-Pérez, L. S.; Blanco, Á.; López, C. Self-Assembled Photonic Structures. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30–69.
- (19) Asher, S. A.; Holtz, J.; Liu, L.; Wu, Z. Self-Assembly Motif for Creating Submicron Periodic Materials. Polymerized Crystalline Colloidal Arrays. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4997–4998.
- (20) Viel, B.; Ruhl, T.; Hellmann, G. P. Reversible Deformation of Opal Elastomers. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5673–5679.
- (21) Fudouzi, H.; Sawada, T. Photonic Rubber Sheets with Tunable Color by Elastic Deformation. *Langmuir* **2006**, *22*, 1365–1368.
- (22) Duan, L.; You, B.; Zhou, S.; Wu, L. Self-Assembly of Polymer Colloids and Their Solvatochromic-Responsive Properties. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 687–692.
- (23) Shen, Z.; Yang, Y.; Lu, F.; Bao, B.; You, B.; Shi, L. Self-Assembly of Colloidal Spheres and Application As Solvent Responding Polymer Film. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *389*, 77–84.
- (24) Jiang, H.; Zhu, Y.; Chen, C.; Shen, J.; Bao, H.; Peng, L.; Yang, X.; Li, C. Photonic Crystal pH and Metal Cation Sensors Based on Poly(vinyl alcohol) Hydrogel. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1051–1056.
- (25) Shanmuganathan, K.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J.; Weder, C. Stimuli-Responsive Mechanically Adaptive Polymer Nanocomposites. *Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 165–174.
- (26) Kumpfer, J. R.; Rowan, S. J. Thermo-, Photo-, and Chemo-Responsive Shape-Memory Properties from Photo-Cross-Linked Metallo-Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12866–12874.
- (27) Kingsbury, C. M.; May, P. A.; Davis, D. A.; White, S. R.; Moore, J. S.; Sottos, N. R. Shear Activation of Mechanophore-Crosslinked Polymers. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8381–8388.
- (28) Caruso, M. M.; Davis, D. A.; Shen, Q.; Odom, S. A.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S. Mechanically-Induced Chemical Changes in Polymeric Materials. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5755–5798.
- (29) Davis, D. A.; Hamilton, A.; Yang, J.; Cremer, L. D.; Van Gough, D.; Potisek, S. L.; Ong, M. T.; Braun, P. V.; Martinez, T. J.; White, S. R.; Moore, J. S.; Sottos, N. R. Force-Induced Activation of Covalent Bonds in Mechanoresponsive Polymeric Materials. *Nature* **2009**, *459*, 68–72.
- (30) Spahn, P.; Finlayson, C. E.; Etah, W. M.; Snoswell, D. R. E.; Baumberg, J. J.; Hellmann, G. P. Modification of the Refractive-Index Contrast in Polymer Opal Films. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8893–8897.
- (31) Ruhl, T.; Hellmann, G. P. Colloidal Crystals in Latex Films: Rubbery Opals. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3502–3505.
- (32) Pursiainen, O. L. J.; Baumberg, J. J.; Winkler, H.; Viel, B.; Spahn, P.; Ruhl, T. Shear-Induced Organization in Flexible Polymer Opals. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1484–1487.
- (33) Ruhl, T.; Spahn, P.; Hellmann, G. P. Artificial Opals Prepared by Melt Compression. *Polymer* **2003**, *44*, 7625–7634.
- (34) Pursiainen, O. L. J.; Baumberg, J. J.; Winkler, H.; Viel, B.; Spahn, P.; Ruhl, T. Nanoparticle-Tuned Structural Color from Polymer Opals. *Opt. Express* **2007**, *15*, 9553–9561.
- (35) Finlayson, C. E.; Spahn, P.; Snoswell, D. R.; Yates, G.; Kontogeorgos, A.; Haines, A. I.; Hellmann, G. P.; Baumberg, J. J. 3D Bulk Ordering in Macroscopic Solid Opaline Films by Edge-Induced Rotational Shearing. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1540–1544.
- (36) Haus, J. W.; Sözüer, H. S.; Inguva, R. Photonic Bands. *J. Mod. Opt.* **1992**, *39*, 1991–2005.
- (37) Lu, Y.; Yin, Y.; Xia, Y. Three-Dimensional Photonic Crystals with Non-spherical Colloids as Building Blocks. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 415–420.
- (38) Champion, J. A.; Katere, Y. K.; Mitragotri, S. Making Polymeric Micro- And Nanoparticles of Complex Shapes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 11901–11904.
- (39) Courbaron, A. C.; Cayre, O. J.; Paunov, V. N. A Novel Gel Deformation Technique for Fabrication of Ellipsoidal and Discoidal Polymeric Microparticles. *Chem. Commun.* **2007**, 628–630.
- (40) Hu, Y.; Ge, J.; Zhang, T.; Yin, Y. A Blown Film Process to Disk-Shaped Polymer Ellipsoids. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4599–4602.
- (41) Crassous, J. J.; Dietsch, H.; Pfeleiderer, P.; Malik, V.; Diaz, A.; Hirshi, L. A.; Drechsler, M.; Schurtenberger, P. Preparation and Characterization of Ellipsoidal-Shaped Thermosensitive Microgel Colloids with Tailored Aspect Ratios. *Soft Matter* **2012**, *8*, 3538–3548.
- (42) Shen, S.; Gu, T.; Mao, D.; Xiao, X.; Yuan, P.; Yu, M.; Xia, L.; Ji, Q.; Meng, L.; Song, W.; Yu, C.; Lu, G. Synthesis of Nonspherical Mesoporous Silica Ellipsoids with Tunable Aspect Ratios for Magnetic Assisted Assembly and Gene Delivery. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 230–235.
- (43) Ding, T.; Song, K.; Clays, K.; Tung, C.-H. Fabrication of 3D Photonic Crystals of Ellipsoids: Convective Self-Assembly in Magnetic Field. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1936–1940.
- (44) Ding, T.; Liu, Z. F.; Song, K.; Clays, K.; Tung, C. H. Photonic Crystals of Oblate Spheroids by Blown Film Extrusion of Prefabricated Colloidal Crystals. *Langmuir* **2009**, *25*, 10218–10222.
- (45) Snoeks, E.; Blaaderen, A. v.; Dillen, T. v.; Kats, C. M. v.; Brongersma, M. L.; Polman, A. Colloidal Ellipsoids with Continuously Variable Shape. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1511–1514.
- (46) Velikov, K. P.; van Dillen, T.; Polman, A.; van Blaaderen, A. Photonic Crystals of Shape-Anisotropic Colloidal Particles. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 838.
- (47) Lu, Y.; Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. Colloidal Crystals Made of Polystyrene Spheroids: Fabrication and Structural/Optical Characterization. *Langmuir* **2002**, *18*, 7722–7727.
- (48) Cho, Y.-S.; Kim, Y. K.; Chung, K. C.; Choi, C. J. Deformation of Colloidal Crystals for Photonic Band Gap Tuning. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2011**, *32*, 1408–1415.
- (49) Ruhl, T.; Spahn, P.; Winkler, H.; Hellmann, G. P. Large Area Monodomain Order in Colloidal Crystals. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1385–1393.
- (50) Pursiainen, O. L. J.; Baumberg, J. J.; Ryan, K.; Bauer, J.; Winkler, H.; Viel, B.; Ruhl, T. Compact Strain-Sensitive Flexible Photonic Crystals for Sensors. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 101902.
- (51) Haines, A. I.; Finlayson, C. E.; Snoswell, D. R.; Spahn, P.; Hellmann, G. P.; Baumberg, J. J. Anisotropic Resonant Scattering from Polymer Photonic Crystals. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, OP305–308.
- (52) Baumberg, J. J.; Finlayson, C. E.; Hellmann, G. P.; Schäfer, C. G.; Snoswell, D. R. E.; Spahn, P.; Haines, A. I.; Zhao, Q. Manufacture of Composite Optical Materials. *International Patent* 2012, WO2012095634 (A2).
- (53) Snoswell, D. R. E.; Kontogeorgos, A.; Baumberg, J. J.; Lord, T. D.; Mackley, M. R.; Spahn, P.; Hellmann, G. P. Shear Ordering in Polymer Photonic Crystals. *Phys. Rev. E: Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **2010**, *81*, 020401.

### 7.1.3. Papiergestützte elastomere Opalfilme mit einem verbesserten und reversiblen solvatochromen Responsverhalten

Im folgenden Abschnitt wird die gezielte und kostengünstige Herstellung von neuartigen, auf Papier geträgerten Komposit-Opalen beschrieben, die ein sehr schnelles und vollständig reversibles solvatochromes Verhalten zeigten. Hart-weiche CIS-Partikel aus vernetzten PS-Kernen und einer Poly(ethylacrylat-co-isobutylmethacrylat-co-hydroxyethylmethacrylat) (P(EA-co-IBMA-co-HEMA))-Schale wurden verwendet, um hochgeordnete elastomere Polymer-Opalfilme herzustellen, die in einem papierbasierten Substrat eingebettet wurden. Im Gegensatz zu den bisherigen Strategien, wurde die Schmelze-Organisation der CIS-Partikel direkt auf der Oberseite eines hochporösen Papiers durchgeführt. Bereits vor der Organisation wurde in das Vorläufermaterial in einem Extrusionsschritt das bifunktionale Monomer BDDA sowie die Photoinitiatoren des Typs Darucur 1173 der Ciba AG (jetzt Teil der BASF SE) und Benzophenon homogen eingearbeitet. Diese Verfahrensweise brachte wiederum zwei Vorteile: Zum einen erniedrigte das eingearbeitete BDDA-Monomer die Schmelzviskosität und ermöglichte so die vollständige Imprägnierung des Papiers mit der Polymerschmelze und zum anderen konnten die Filme nachträglich radikalisch vernetzt werden. Auf Basis dieser neuartigen Methode aus Imprägnierung und anschließender UV-Vernetzung konnten sehr homogene, mechanisch äußerst stabile und lösungsmittelbeständige Opal/Papier-Komposit-Filme hergestellt werden. Trotz des hohen Füllgrades der in das Papier eingebetteten kolloidal-kristallinen Struktur zeigten die Filme brillante Reflexionsfarben. Die kristalline Ordnung der oberflächenparallelen (111)-Ebene konnte sowohl mit TEM-Untersuchungen von Ultradünnschnitten als auch mit der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie an den entsprechenden Filmen nachgewiesen werden. Die hohe Porosität der verwendeten Papiere sorgte nun für eine extrem schnelle Aufnahme von organischen Lösungsmitteln. Die Filme änderten dabei ihre Reflexionsfarben auf der Zeitskala von Millisekunden und die Brillanz der Farben wurde gleichzeitig extrem verstärkt. Das Ansprechverhalten der Filme auf verschiedene organische Lösungsmittel wurde daraufhin mit der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie genauer untersucht. Die UV/Vis-Messungen offenbarten, dass die Quellung der Struktur sowohl mit einer enormen Rotverschiebung des Bragg-Peaks durch den gesamten sichtbaren Spektralbereich, als auch mit einer Zunahme der Peak-Intensität verbunden war, die beide stark von dem jeweils verwendeten Lösungsmittel abhingen. Beide Effekte konnten auf die Aufweitung des kristallinen Gitters und die Änderung des Brechungsindexkontrastes durch das Quellen mit den Lösungsmitteln zurückgeführt werden. Beim Verdunsten der Lösungsmittel zeigten die Filme invertierte Farbverschiebungen (Blauverschiebung) und nach einer anschließenden thermischen Behandlung konnten die ursprünglichen optischen Eigenschaften des Films mit exakt identischer Position der photonischen Pseudobandlücke wiederhergestellt werden. Um eine mögliche Verwendung dieser solvatochromen Materialien als Lösungsmittelsensoren zu evaluieren, wurde die Geschwindigkeit der Farbänderung beim Schrumpfen der Filme nach dem Quellen mit THF als Modellsystem untersucht. Diese Untersuchungen ergaben, dass der Quellgrad der Filme durch die Lage des Bragg-Peaks im gesamten sichtbaren Spektralbereich exakt bestimmt werden kann, und dass die photonische Pseudobandlücke sehr schnell über einen Bereich von 200 nm innerhalb von 270 Sekunden geschaltet werden konnte. Dieses neuartige und sehr einfache Herstellungsverfahren von papiergestützten Polymer-Opalfilmen eröffnet den Zugang zu vollständig reversibel solvatochromen Komposit-Filmen, die sich als kostengünstige Lösungsmittelsensoren in einer Vielzahl von optischen Sensoranwendungen bewähren könnten.

In einer ergänzenden Studie wurden die mechanischen Eigenschaften dieser Komposit-Filme genauer charakterisiert und mit den mechanischen Eigenschaften des reinen Papiersubstrates und der freitragenden Opalfilme verglichen.<sup>[488]</sup> Darüber hinaus wurde die Reversibilität der Farbänderungen bei mehrfacher Beanspruchung studiert. Die mechanischen Eigenschaften des Komposits, sowohl im gequollenen als auch im nicht gequollenen Zustand, wurden mit Zugdehnungsmessungen untersucht. Die mechanischen Tests zeigten, dass die Eigenschaften des Papiersubstrates direkt auf die Komposit-Filme übertragen wurden. Durch das Imprägnieren des Substrates mit dem Opalpolymer konnten enorm zugfeste Filme mit einer exzellenten Lösungsmittelbeständigkeit hergestellt werden. Dies war auch die Basis für ein vollständig reversibles Quellverhalten der Filme. Der vollständig reversible Übergang vom gequollenen Zustand zurück in den Ausgangszustand nach dem Quellen mit THF und der anschließenden thermischen Behandlung konnte mit UV/Vis Reflexionsmessungen belegt werden. Nach zehn Zyklen war

---

nur eine leichte Abnahme der Reflexionswellenlänge im gequollenen Zustand und ein leichter Anstieg der Reflexionswellenlänge im getrockneten Zustand zu beobachten, aber trotz der harten Bedingungen blieben die Filme völlig intakt. Aufgrund der hohen mechanischen Stabilität, der exzellenten Lösungsmittelbeständigkeit und des schnellen und reversiblen Ansprechverhaltens haben diese funktionalen solvatochromen Filme großes Potential für optische Sensoranwendungen.



# Paper-supported elastomeric opal films for enhanced and reversible solvatochromic response

Christian G. Schäfer, Markus Biesalski, Goetz P. Hellmann,  
Matthias Rehahn, and Markus Gallei

Technische Universität Darmstadt, Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare  
Chemie, Petersenstraße 22, Darmstadt D-64287, Germany  
[m.gallei@mc.tu-darmstadt.de](mailto:m.gallei@mc.tu-darmstadt.de), [c.schaefer@mc.tu-darmstadt.de](mailto:c.schaefer@mc.tu-darmstadt.de)

**Abstract.** Paper-supported solvent-responsive elastomeric opal films based on hard-soft core-interlayer-shell spheres featuring remarkably distinct iridescent reflection colors were investigated. By using extrusion and compression molding, elastomeric opal films could be obtained, which were incorporated into a porous paper sheet to build robust composites. Swelling of the opal paper composites caused by various solvents was accompanied with a tremendous photonic band gap shift of the reflection colors. The combination of the extraordinary optical properties of the elastomeric opal films used with the remarkable features of highly porous paper can be the basis for a whole family of polymer-based soft sensors featuring a fascinating optical, fast and reversible response. © 2013 Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) [DOI: [10.1117/1.JNP.7.070599](https://doi.org/10.1117/1.JNP.7.070599)]

**Keywords:** core/shell particles; self-assembly; photonic crystals; polymeric materials; stimuli-responsive materials; optical sensors; smart paper; porous substrate.

Paper 13065P received Aug. 7, 2013; revised manuscript received Oct. 8, 2013; accepted for publication Oct. 9, 2013; published online Oct. 29, 2013.

## 1 Introduction

Monodisperse spheres with diameters approximately half the wavelength of a component of visible light, which are arranged in a face-centered cubic lattice, belong to the family of “photonic crystals.” In the last decade, these structures attracted enormous attention as promising candidates in bottom-up technologies due to their convenient fabrication.<sup>1,2</sup> In particular, the so-called melt-shear organization technology, for which core-shell spheres consisting of a rigid core and a soft, elastomeric shell are essential, was developed over the last decade.<sup>3–7</sup> Besides their mechanochromic response, crystalline opal structures can be stimuli-responsive to various external triggers such as solvents, temperature, ionic strength, light, and electric or magnetic fields.<sup>8–10</sup> Recently, Burgess et al. reported solvent-responsive tunable structural colors based on silica inverse-opal for colorimetric sensing.<sup>11</sup> A pH sensor based on template hydrogel inverse opals is reported by Shin et al.<sup>12</sup> Fluorescent dyes can easily be incorporated as part of the sphere architecture for potential applications in soft sensing or three-dimensional optical data storage applications.<sup>13,14</sup> The mechanical robustness of soft opal films can be enhanced by supporting the films on glass, silicon wafers, or additional polymer films, or films can be photocross linked.<sup>1,2,6,15</sup> However, these films were not capable of changing their optical properties very fast when treated with solvents or different diluted ions. A solution to this problem is reported by Fenzl et al.<sup>16</sup> The authors took advantage of monodisperse organic particles incorporated into a polyacrylamide hydrogel for quantitative detection of the ionic strength of different salt solutions. The authors also reported the solvatochromic response for various solvent mixtures but with limited stability of the methacrylate-based hydrogel used.<sup>17</sup>

This article is substantially based on the paper titled “Multi-Stimuli-Responsive Elastomeric Opal Films: Processing, Optics and Applications” presented at the SPIE Conference 8816 Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices X, held August 25 to 29, 2013, in San Diego, California.

0091-3286/2013/\$25.00 © 2013 SPIE

A possible solution to circumvent mentioned obstacles caused by reduced film stability and limited optical properties for sensing application might be the use of highly porous paper sheets combined with soft synthetic opals. Recently, it was shown that cellulose-polymer composites exhibit excellent transport of fluid phases through the channels of cellulose structures into the polymers due to capillary forces, for instance, in electrodes used in aqueous symmetric super capacitors or electrochemically controlled anion exchangers.<sup>18–20</sup>

In the present work, we circumvent obstacles caused by reduced elastomeric opal film stability and limited optical properties for sensing application by using UV photocross-linked elastomeric opal film incorporated into highly porous paper sheets. A protocol for the preparation of a novel low-cost paper-supported and elastomeric opal composite featuring a fast and fully reversible solvatochromic behavior is reported. Such functional materials definitely have the potential for applications as optical sensing materials. In the presence of organic solvents, the elastomeric opal composites exhibit distinct color changes throughout the whole visible spectrum. During evaporation-induced deswelling, the films show inverted color shifts with a tremendous change of the photonic stop band (up to 200 nm) with full reversibility of the process after solvent evaporation. The novel combination of the excellent optical, mechanical, and stimuli-responsive properties lends these novel composites to manifold sensing applications.

## 2 Experimental Section

### 2.1 Materials and Compression Molding

Core-interlayer-shell spheres prepared by using seeded emulsion polymerization protocols were synthesized as previously reported.<sup>13</sup> Perfotec paper sheets ( $\sim 25 \text{ g/m}^2$ ) consisting of Abaca fibers reinforced by small amounts of polyester microfibers, as well as cross-linked melamine-formaldehyde resin, were provided by Glatfelter GmbH (Gernsbach). Five grams of the rubbery polymer was heated to  $130^\circ\text{C}$  between the plates of a laboratory press (300E, Dr. Collin), which were covered with polyethylene terephthalate (PET) foil<sup>13</sup> and Perfotec paper substrate on the bottom and PET foil on the top. Then, melt flow was induced with a pressure of 150 bar. The melt was allowed to flow freely sideways. After 3 min, the film was allowed to cool to room temperature. Composite film disks typically had a thickness of  $150 \mu\text{m}$  with a diameter of 10 cm.

### 2.2 Characterization Methods

Transmission electron microscopy (TEM) was performed on a Zeiss EM10 at an operating voltage of 60 kV. Reflection spectra were recorded using a vis-NIR fiber spectrophotometer (USB 2000, Ocean Optics, Dunedin, Florida). For the reflection measurements, a deuterium/tungsten halogen lamp (DT mini 2, Ocean Optics, Dunedin, Florida) was used. Swelling of the opal films with different organic solvents was tracked after setting a drop of the corresponding liquid on the top of the opal films. For the measurement of the deswelling process at room temperature ( $22^\circ\text{C}$ ) after treatment with tetrahydrofuran (THF), spectra were recorded at intervals of 10 s. Reversible switching of the stop band was followed by recording reflection spectra after each cycle.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Preparation of Paper-Supported Elastomeric Opal Films

Paper-supported elastomeric polymer opal films were prepared by a melt shear process as previously reported. Furthermore, cross-linking of the elastomeric opal films was typically used to produce self-supported films and to tailor elasticity, toughness, and durability.<sup>6</sup> Recently, it has been found that the addition of multifunctional monomers into the melt of the spheres significantly improves the processability of the opal polymers by enhancing the melt-flow index.<sup>15</sup> This process enables the convenient introduction of curable compounds for a subsequent UV-mediated cross-linking based on free-radical polymerization. We took advantage of

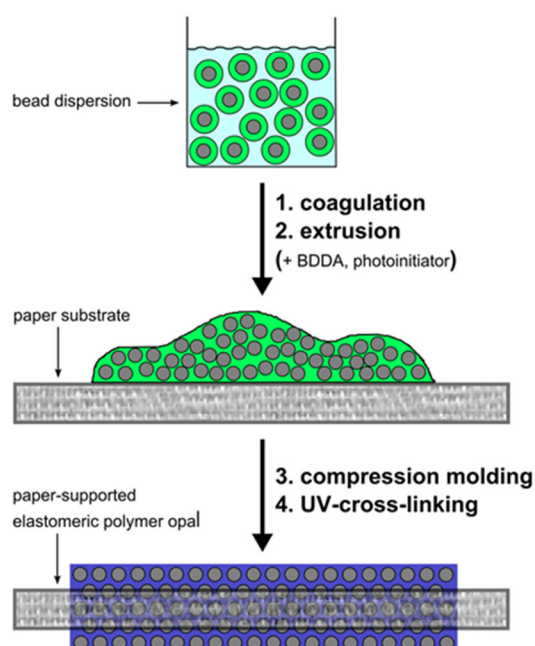


a substrate-supported polymer opal film combined with the monomer-based cross-linker addition to generate supported colloidal crystals of core-interlayer-shell (CIS) spheres. To obtain mechanically stable films, we used a paper-based substrate for three reasons: first, papers reveal a high tensile strength; second, they are known for their high tearing strength even after wetting; and finally, they are porous and can be penetrated by many complex fluids. In contrast to previous strategies, the melt organization of the CIS spheres was carried out directly on the top of the substrate. And additionally, the monomer addition resulting in the decrease of the melt viscosity allowed the penetration of the substrate with the molten elastomeric mass and thereby the organization of the spheres through the entire substrate. The subsequent UV-curing step provided inherently stable but flexible paper-supported films with a high mechanical performance and improved robustness toward organic solvents. The process is given in Fig. 1 yielding paper-supported disks of elastomeric polymer opals.

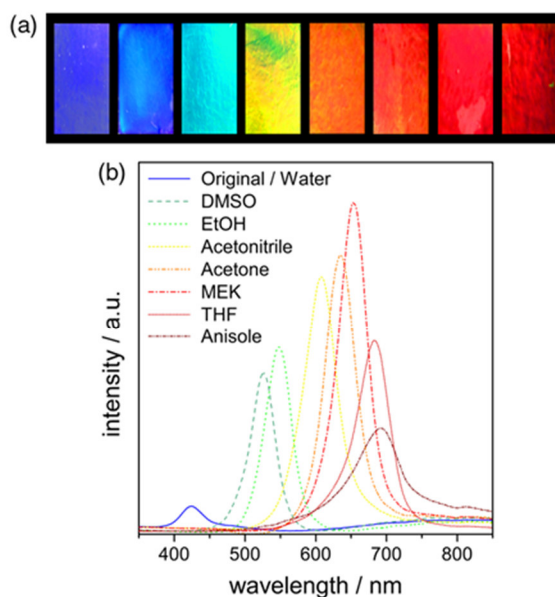
Homogeneous samples could be produced by using the compression-molding technique leading to a well-ordered opaline structure, while subsequent cross-linking reaction provided inherently stable, but flexible films in which the PS cores are embedded in the paper-based substrate. By subsequent cross-linking and using porous paper as support, polymer opal films with a high tensile strength featuring an enhanced robustness against organic solvents can be obtained. This behavior is the basic prerequisite for a completely reversible optical response, which will be discussed in the following.

### 3.2 Reversible Tuning of the Optical Stop Band by Organic Solvents

Solvent treatment caused a swelling-induced volume expansion resulting in the increase of the (111) lattice plane spacing of the arranged PS spheres embedded in the cross-linked opal film. This process is accompanied with an increase in reflection intensity. In the following, the response of the opal films to different organic solvents was studied to evaluate their applicability as swelling stimulus in the paper-supported opal films. In order to demonstrate this behavior experimentally, a film was covered with the corresponding solvents and the change of the optical properties was compared to those of the original film. Immediately, the films changed their reflection color which was strongly dependent on the solvents used. As can be concluded from Fig. 2 (top), strong iridescent reflection colors all over the visible spectrum became visible



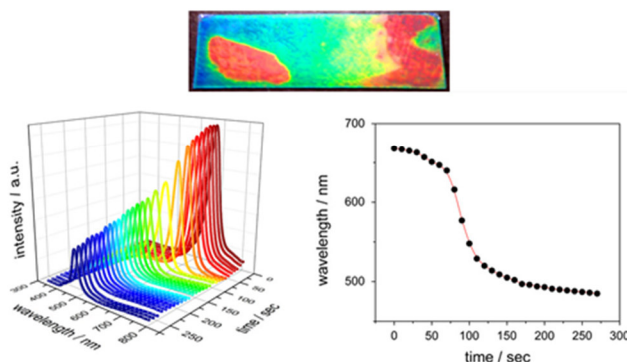
**Fig. 1** Processing of the core-interlayer-shell (CIS) spheres to obtain paper-supported and cross-linked elastomeric polymer opal films (BDDA, butanediol diacrylate).



**Fig. 2** Optical images of the paper-supported elastomeric opal films after swelling with different organic solvents (a) and corresponding UV/vis reflection spectra of the swollen opal paper composites (b).

after treatment with the solvents. The spectral characteristics were studied by recording reflection spectra of the swollen opal paper composite [Fig. 2(b)].

The maximum of the original film's reflection intensity was determined at  $\lambda = 420$  nm (stop band). The reflection spectrum confirmed the excellent organization of monodisperse spheres inside the opal film. Comparison of the spectrum of the original film with the spectrum after water treatment revealed that water did not significantly change the reflection peak. In contrast, after swelling of the film with organic solvents, a shifting of the Bragg peak wavelengths was obvious due to changes of the (111) lattice plane spacing ( $a_{111}$ ). Investigated paper-supported films revealed a tremendous enhancement of the visual reflection colors, which was dependent on the solvent used [Fig. 2(a)]. After swelling with dimethyl sulfoxide, the film appeared blue with little variation to cyan after swelling with ethanol. However, reflection colors of the film changed also to yellow (acetonitrile), orange (acetone), red (methyl ethyl ketone), dark red (THF), and brown red (anisole) with a strong enhancement in the reflection intensity and visual color brilliance simultaneously to the red-shift of the Bragg wavelength.<sup>5</sup> To further understand the structural changes and properties of the elastomeric opal films during the swelling/deswelling process and to get a practical application point of view, the swelling kinetics of the opal film were investigated. We note that the swelling—and hence the optical response



**Fig. 3** Time-dependent UV/vis reflection spectra of the relaxation process after swelling of an opal film with tetrahydrofuran (THF) (left) and time-dependent shift of the Bragg wavelength (right).

process—proceeded on the timescale of milliseconds, unfortunately too fast for performing time-dependent reflection measurements. For this reason, a film was covered with THF and the deswelling followed, which proceeded more slowly due to the solvent evaporation out of the entire paper-supported opal film. On-line reflection spectra of the film during drying in time steps of 10 s were recorded with a reflectance probe positioned at an angle of 90 deg. The optical changes of the film at a temperature of 22°C during drying are shown in Fig. 3 (left).

The initial reflection peak after swelling was observed at  $\lambda_{111} = 680$  nm, which was accompanied by a brilliant red iridescence in the film center, where THF evaporated slower than at the film edge (Fig. 3, top). During THF evaporation, the reflectance peak was blue shifted and the peak intensity significantly decreased (Fig. 3, bottom). Correspondingly, the film became fainter in color. After 270 s, the reflection peak was positioned at  $\lambda = 480$  nm and the original blue of the opal film could be obtained. This film could return to the initial blue-violet state by heating ( $T \cong 100^\circ\text{C}$ ) to completely remove residual solvent. It can be summarized that the corresponding swollen films displayed different brilliant colors from red to blue [Fig. 2(a)], and the stop band could be tuned very fast from 680 to 480 nm within 270 s (Fig. 3, right). Repeated swelling/deswelling cycles (over 20 cycles) of herein investigated paper-supported elastomeric opal film revealed no decrease of the optical properties.

## 4 Conclusion

The fabrication of robust solvent-tunable opal films with enhanced mechanical properties obtained by the incorporation of elastomeric opal films into a highly porous paper sheet substrate was reported. The selective and solvent-tunable opal films showed brilliant iridescent colors due to changes in the (111) lattice plane spacing after swelling. UV/vis characterization revealed that the swelling of the structure with different organic solvents was accompanied with a tremendous photonic band gap shift all over the visible spectral range. The deswelling process revealed an impressive photonic band gap shift of about 200 nm. After thermal treatment of the swollen films, exactly the same position of the photonic band gap of the initial state could be achieved. The fascinating optical feature of the opal films caused by the fully reversible solvatochromic behavior of the paper-supported polymer opals can be utilized in a wide range of optical sensor applications.

## Acknowledgments

The authors want to thank the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE Soft Control) for financial support of this work. We thank Dr. Seger (Glatfelder Gernsbach GmbH) for providing Perfotec paper substrates. This paper is a result of effort from all authors: C.G.S. prepared the samples and carried out the experiments under the supervision of M.G. C.G.S. and M.G. prepared the manuscript. M.B. is the specialist for paper chemistry and helped a lot with the paper substrates and contributed in proofreading the manuscript. GPH and MR contributed with their expertise to the success of the experiments.

## References

1. J. F. Galisteo-López et al., “Self-assembled photonic structures,” *Adv. Mater.* **23**(1), 30–69 (2011), <http://dx.doi.org/10.1002/adma.v23.1>.
2. G. von Freymann et al., “Bottom-up assembly of photonic crystals,” *Chem. Soc. Rev.* **42**(7), 2528–2554 (2013), <http://dx.doi.org/10.1039/c2cs35309a>.
3. T. Ruhl, P. Spahn, and G. P. Hellmann, “Artificial opals prepared by melt compression,” *Polymer* **44**(25), 7625–7634 (2003), <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.047>.
4. O. L. J. Pursiainen et al., “Shear-induced organization in flexible polymer opals,” *Adv. Mater.* **20**(8), 1484–1487 (2008), [http://dx.doi.org/10.1002/\(ISSN\)1521-4095](http://dx.doi.org/10.1002/(ISSN)1521-4095).
5. A. I. Haines et al., “Anisotropic resonant scattering from polymer photonic crystals,” *Adv. Mater.* **24**(44), OP305–OP308 (2012), <http://dx.doi.org/10.1002/adma.v24.44>.



6. B. Viel, T. Ruhl, and G. P. Hellmann, "Reversible deformation of opal elastomers," *Chem. Mater.* **19**(23), 5673–5679 (2007), <http://dx.doi.org/10.1021/cm062582a>.
7. C. G. Schäfer et al., "Fully reversible shape transition of soft spheres in elastomeric polymer opal films," *Langmuir* **29**(36), 11275–11283 (2013), <http://dx.doi.org/10.1021/la4023695>.
8. J. Ge and Y. Yin, "Responsive photonic crystals," *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**(7), 1492–1522 (2011), <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200907091>.
9. A. Grinthal and J. Aizenberg, "Adaptive all the way down: building responsive materials from hierarchies of chemomechanical feedback," *Chem. Soc. Rev.* **42**(17), 7072–7085 (2013), <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60045a>.
10. C. I. Aguirre, E. Reguera, and A. Stein, "Tunable colors in opals and inverse opal photonic crystals," *Adv. Funct. Mater.* **20**(16), 2565–2578 (2010), <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201000143>.
11. I. B. Burgess et al., "Wetting in color: colorimetric differentiation of organic liquids with high selectivity," *ACS Nano* **6**(2), 1427–1437 (2012), <http://dx.doi.org/10.1021/nn204220c>.
12. J. Shin, P. V. Braun, and W. Lee, "Fast response photonic crystal pH sensor based on templated photo-polymerized hydrogel inverse opal," *Sens. Actuators B* **150**(1), 183–190 (2010), <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2010.07.018>.
13. C. G. Schäfer et al., "Reversible light-, thermo-, and mechano-responsive elastomeric polymer opal films," *Chem. Mater.* **25**(11), 2309–2318 (2013), <http://dx.doi.org/10.1021/cm400911j>.
14. O. L. J. Pursiainen et al., "Nanoparticle-tuned structural color from polymer opals," *Opt. Express* **15**(15), 9553–9561 (2007), <http://dx.doi.org/10.1364/OE.15.009553>.
15. J. J. Baumberg et al., "Manufacture of composite optical materials," International Patent No. WO2012095634 (A2) (2012).
16. C. Fenzl, T. Hirsch, and O. S. Wolfbeis, "Photonic crystal based sensor for organic solvents and for solvent-water mixtures," *Sensors* **12**(12), 16954–16963 (2012), <http://dx.doi.org/10.3390/s121216954>.
17. C. Fenzl et al., "Optical sensing of the ionic strength using photonic crystals in a hydrogel matrix," *ACS Appl. Mater. Interf.* **5**(1), 173–178 (2013), <http://dx.doi.org/10.1021/am302355g>.
18. G. Nyström et al., "Ultrafast all-polymer paper-based batteries," *Nano. Lett.* **9**(10), 3635–3639 (2009), <http://dx.doi.org/10.1021/nl901852h>.
19. A. Razaq et al., "Influence of the type of oxidant on anion exchange properties of fibrous cladophora cellulose/polypyrrole composites," *J. Phys. Chem. B* **113**(2), 426–433 (2009), <http://dx.doi.org/10.1021/jp806517h>.
20. L. Hu and Y. Cui, "Energy and environmental nanotechnology in conductive paper and textiles," *Energy Environ. Sci.* **5**(4), 6423 (2012), <http://dx.doi.org/10.1039/c2ee02414d>.

#### 7.1.4. Verwendung von Dehnungs-durchstimmbaren thermochromen elastomeren Opalfilmen als neuartige reversibel schaltbare photonische Materialien

In dem folgenden Abschnitt wird eine einfache und effiziente Herstellung von weichen und freitragenden thermo-responsiven und vollständig reversibel dehnbaren elastomeren Opalfilmen mit exzellenten thermo- und mechanochromen Eigenschaften beschrieben. Neuartige CIS-Partikel auf der Basis von vernetzten PS-Kernen und einer Poly(diethylenglykoldimethylmethacrylat-co-ethylacrylat) (P(DEG-MEMA-co-EA))-Schale wurden über eine stufenweise Saatemulsionspolymerisation synthetisiert. Der erfolgreiche stufenweise Aufbau von monodispersen Partikeln mit einer internen CIS-Architektur wurde sowohl mit TEM-Untersuchungen als auch mit DLS-Messungen nachgewiesen. Neben den elastomeren Eigenschaften, zeichnete sich die P(DEG-MEMA-co-EA)-Schale durch ein hervorragendes temperatursensitives Verhalten aus. Das Hauptziel dieser Arbeit war es deshalb, die thermo-responsiven Eigenschaften dieser neuartigen Partikel und der daraus hergestellten elastomeren Opalfilme zu studieren. Das thermosensitive Verhalten der unberührten Partikel in Dispersion, das von einem reversiblen Quellen und Schrumpfen der oberflächenverankerten Polymerschale in Wasser begleitet wurde, wurde mit temperaturabhängigen DLS-Messungen charakterisiert. Diese Untersuchungen zeigten eine schnelle und effiziente Änderung des hydrodynamischen Durchmessers der Partikel oberhalb und unterhalb der LCST der Polymerschale. Neben der thermo-responsiven Eigenschaften waren die Schalen aber auch außerordentlich weich, weshalb die Partikel in der Schmelze verarbeitet werden konnten. In einem vorgeschalteten Extrusionsschritt wurde das Vorläufermaterial zunächst mit verschiedenen Additiven (BDDA, Benzophenon und Photoinitiator des Typs Irgacur 184 der Ciba AG) gemischt. Die anschließende Organisation in der Schmelze und eine nachträgliche UV-Vernetzung lieferten homogene, mechanisch stabile, aber dennoch flexible Filme mit brillanten grünen Reflexionsfarben. Die kristalline Ordnung der Filme konnte mit REM-Untersuchungen von Bruchkanten in verschiedenen Raumrichtungen der Filme nachgewiesen werden. Die REM-Aufnahmen zeigten sowohl (111)-Ebenen als auch (220)-Ebenen der in der Matrix eingebetteten PS-Kerne, was belegte, dass eine hochgeordnete fcc-Struktur vorherrschte. Aufgrund der guten elastomeren und thermo-responsiven Eigenschaften der weichen P(DEG-MEMA-co-EA)-Matrix wurde das optische Ansprechverhalten der Filme in Bezug auf mechanische Belastung und Temperaturänderung genauer untersucht, um Erkenntnisse über das mechano- und thermochrome Verhalten der Filme zu gewinnen und die prinzipielle Anwendbarkeit als optische Sensoren zu überprüfen. Hierfür wurden die Filme zunächst in Wasser eingelegt, wobei die hydrophile Matrix Wasser aufnahm und zu einem Hydrogelfilm aufquoll. Das Ansprechverhalten des Hydrogelfilms auf mechanische Belastung und Temperaturänderung wurde mit der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie charakterisiert. Bei einer Dehnung der Filme verschob sich der Bragg-Peak hin zu kürzeren Wellenlängen (Blauverschiebung). Bei der Relaxation in den Ausgangszustand zeigten die Filme invertierte Farbverschiebungen und die ursprünglichen optischen Eigenschaften des Films mit exakt identischer Position des Bragg-Peaks wurden vollständig wiederhergestellt. Die temperaturabhängigen UV/Vis-Messungen offenbarten, dass die Hydrogelmatrix beim Unterschreiten der LCST aufquoll, was sowohl mit einer Rotverschiebung des Bragg-Peaks als auch mit einer Zunahme der Peakintensität verbunden war. Beim nachträglichen Erwärmen auf Raumtemperatur zeigten die Filme invertierte Farbverschiebungen (Blauverschiebung) und die ursprüngliche Opalstruktur wurde vollständig wiederhergestellt. Beide Effekte konnten auf eine Änderung des kolloidal-kristallinen Gitters zurückgeführt werden. Durch eine Kombination beider Effekte gelang es also die photonische Pseudobandlücke über einen Bereich von 50 nm reversibel zu schalten. Im nächsten Schritt wurden oberflächenstrukturierte elastomere Opalfilme mit einer orts aufgelösten UV-Vernetzungsstrategie hergestellt. Zu diesem Zweck wurden die noch unvernetzten Opalfilme mit einer Photomaske versehen. Nach der Bestrahlung mit UV-Licht waren die Filme mit vernetzten und unvernetzten Bereichen ausgestattet, wodurch es gelang die Filme mit bunten Mustern zu bedrucken, deren Reflexionsfarben stark winkelabhängig waren. Darüber hinaus konnte die Reflexionsfarbe der entsprechenden Muster durch eine Änderung der Temperatur reversibel geschaltet werden. Sowohl die Winkel- als auch die Temperaturabhängigkeit der Reflexionsfarben der aufgetragenen Muster mit vernetzten und unvernetzten Bereichen wurden mit der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie eingehend untersucht und charakterisiert. Die hier beschriebene Strategie eröffnet den Zugang zu hochgeordneten, großflächigen und freitragenden elastomeren Filmen mit einem faszinierenden optischen Ansprechverhalten. Insbesondere die



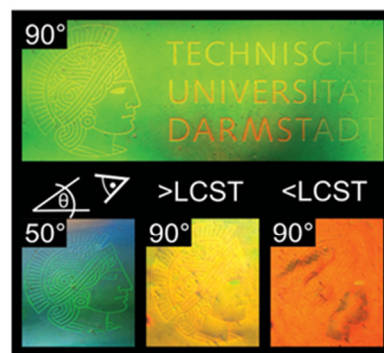
---

ortsaufgelöste Vernetzung der elastomeren Opalfilme, und somit die Herstellung von zusätzlich optisch, thermisch oder mechanisch ansprechbaren Domänen, die wiederholt adressiert werden konnten, erweitern den möglichen Anwendungsbereich dieser Filme. Solche Materialien könnten sich zukünftig als fälschungssichere Merkmale oder kleinste optische Sensoren („lab-on-a-chip“) bewähren.

# Utilizing Stretch-Tunable Thermochromic Elastomeric Opal Films as Novel Reversible Switchable Photonic Materials

Christian G. Schäfer, Christina Lederle, Kristina Zentel, Bernd Stühn, Markus Gallei\*

In this work, the preparation of highly thermoresponsive and fully reversible stretch-tunable elastomeric opal films featuring switchable structural colors is reported. Novel particle architectures based on poly(diethylene glycol methylether methacrylate-co-ethyl acrylate) (PDEGMEMA-co-PEA) as shell polymer are synthesized via seeded and stepwise emulsion polymerization protocols. The use of DEGMEMA as comonomer and herein established synthetic strategies leads to monodisperse soft shell particles, which can be directly processed to opal films by using the feasible melt-shear organization technique. Subsequent UV crosslinking strategies open access to mechanically stable and homogeneous elastomeric opal films. The structural colors of the opal films feature mechano- and thermoresponsiveness, which is found to be fully reversible. Optical characterization shows that the combination of both stimuli provokes a photonic bandgap shift of more than 50 nm from 560 nm in the stretched state to 611 nm in the fully swollen state. In addition, versatile colorful patterns onto the colloidal crystal structure are produced by spatial UV-induced crosslinking by using a photomask. This facile approach enables the generation of spatially cross-linked switchable opal films with fascinating optical properties. Herein described strategies for the preparation of PDEGMEMA-containing colloidal architectures, application of the melt-shear ordering technique, and patterned crosslinking of the final opal films open access to novel stimuli-responsive colloidal crystal films, which are expected to be promising materials in the field of security and sensing applications.



C. G. Schäfer, K. Zentel, Dr. M. Gallei  
Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare  
Chemie, Technische Universität Darmstadt,  
Alarich-Weiss-Straße 4, 64287 Darmstadt, Germany  
E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de  
C. Lederle, Prof. B. Stühn  
Institut für Experimentelle Physik Kondensierter Materie,  
Technische Universität Darmstadt, Hochschulstraße 8,  
64289 Darmstadt, Germany

## 1. Introduction

The field of tunable colloidal crystals based on stimuli-responsive polymeric core-shell architectures has sparked much interest among researchers in the last decade. Alternative concepts focus on nonfunctional particles embedded in a stimuli-responsive matrix material.<sup>[1–5]</sup> Within that field, photonic bandgap (PBG) materials

attracted enormous attention due to their possibility to modulate the propagation of electromagnetic waves inside the colloidal crystal structure forming so-called stopbands. As a result, materials with fascinating iridescent reflection colors caused by Bragg diffraction of visible light can be obtained. Moreover, PBG materials are promising candidates for opto-electronic applications, as actuation systems or sensing platforms.<sup>[2–9]</sup> The interplay of optical properties of PBG materials and external triggers, e.g., temperature, ionic strength, light, or by applying an electrical field or mechanical stress attracted enormous attention in the scientific community.<sup>[10,11]</sup>

Within that field, thermoresponsive polymers featuring a lower critical solution temperature (LCST) near the physiological temperature are of utmost significance. Especially, poly(*N*-isopropylacrylamide) has been studied for tuning the stopband of colloidal crystals.<sup>[12–20]</sup> Excellent reviews in the field of stimuli-responsive materials with structural colors have been published, e.g., by López et al.<sup>[21]</sup> and Stein et al.<sup>[22]</sup> A major benefit of colloidal crystals is unambiguously their inexpensive and convenient bottom-up preparation from suspensions of monodisperse particles. Conventional protocols and recent efforts in assembling monodisperse spherical particles led to highly ordered colloidal crystals.<sup>[23,24]</sup> In general, there are many routes for the preparation of ordered 3D arrays based on colloid spheres, e.g., sedimentation in a force field, colloidal crystallization driven by repulsive electrostatic interactions and in particular the template-directed preparation of macroporous materials.<sup>[25–27]</sup> However, large-scaled opaline structures are normally prepared by drying<sup>[28]</sup> or spin coating<sup>[29,30]</sup> of particle dispersions, but they can also be prepared by using the melt-shear organization. This process involves the compression of hard core–soft shell particles between the plates of a press and it permits the preparation of large-area free-standing opal films.<sup>[31–37]</sup>

Noteworthy, this method allows the convenient preparation of opal structures without the presence of any dispersion medium and without significant structural defects of the final material. In the case of the melt-shear organization, the dispersion medium is provided by the soft and meltable shell, which forms the matrix material of corresponding elastomeric opal films after particle organization. In contrast to other methods for the preparation of elastomeric opal films, i.e., methods which base on multistep procedures (including colloidal crystallization from a particle dispersion, infiltration with a second material and subsequent curing), mono-domain bulk-ordered films can be produced in one single step. Recently, we succeeded to apply the melt-shear technique to prepare opal films from deformable and noncrosslinked core particle architectures.<sup>[34]</sup> These films were capable of showing a material impact by changing the

structural color of the embedded formanisotropic particles. By applying a temperature above the glass transition temperature of the deformed core particles, this optical effect was proven fully reversible. In another work, the thermoresponsiveness combined with elastomeric opal films was reported. There, thermoresponse was due to the capability of ring-formation of a fluorescent dye comonomer as part of the core–shell particle architecture.<sup>[6]</sup>

In the present study, novel highly thermoresponsive and fully reversible stretch-tunable opal architectures featuring remarkably distinct reflection colors are reported. The elastomeric materials consist of core–shell architectures featuring soft and thermoresponsive poly(diethylene glycol methylether methacrylate-*co*-ethyl acrylate) (PDEGMEMMA-*co*-PEA) shells and hard polystyrene (PS) cores (PS@PDEGMEMMA-*co*-PEA), which are accessible via convenient seeded and stepwise emulsion polymerization protocols. By taking advantage of PDEGMEMMA-*co*-PEA as soft shell material, these monodisperse particles can be used for the feasible melt-shear organization process.<sup>[31,38]</sup> Besides its softness, PDEGMEMMA-*co*-PEA reveals an excellent temperature-responsive behavior accompanied with a reversible swelling and deswelling. This behavior is thoroughly characterized by temperature-dependent dynamic light scattering (DLS) measurements in water for the pristine particle dispersion. Applying the feasible melt-shear organization technique to the extruded core–shell particles, elastomeric opal structures with remarkable distinct and iridescent reflection colors are obtained. Subsequent UV crosslinking strategies lead to reversibly stretch-tunable and again thermoresponsive opal films. Especially, spatial UV-induced cross-linking of the colloidal crystal structure by using a photomask—and hence the preparation of additional optically, thermally, and mechanically addressable domains—is shown to further enhance the opal films regarding its usability for applications as security material applications and sensing platforms.

## 2. Results and Discussion

Hard-soft core–shell particles consisting of PS@PDEGMEMMA-*co*-PEA were prepared via seeded and stepwise emulsion polymerization leading to particles featuring narrowly distributed particle diameters (Figure 1). Styrene (S) and butanediol diacrylate (BDDA) were used as monomer mixture in a batch process in order to build the particle seeds (step 1) followed by the continuous addition of S and BDDA to obtain crosslinked and rigid cores (step 2). In the next step, a PEA interlayer was formed that was slightly crosslinked by using allyl methacrylate (ALMA) as comonomer (step 3), followed by the addition of EA and DEGMEMMA to finally obtain a film-forming soft shell (step



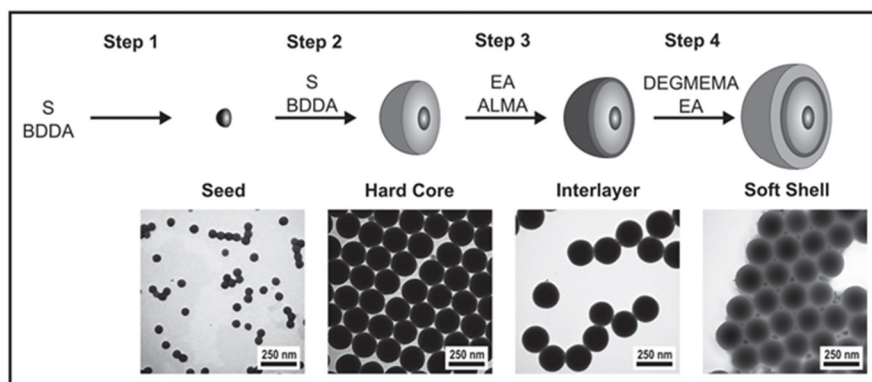


Figure 1. Synthesis of PS@PDEGMEME-co-PEA particles and TEM images after each step of the particle synthesis. Scale bars correspond to 250 nm.

4). Noteworthy, the outer shell was partially grafted to the cores by using ALMA, which served as a grafting anchor for the shell chains. This step is crucial for the entire stability of the particle architecture, while applying the melt-shear organization technique. It has been found in previous studies that without any grafting of the soft PEA shell onto the hard PS cores, spheres were not capable to crystallize in the melt.<sup>[33,38]</sup>

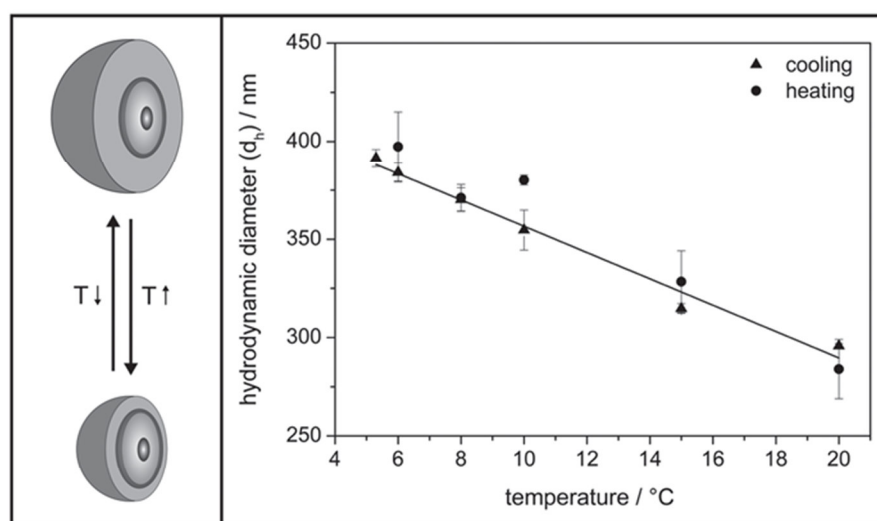
The successful buildup of the internal core-shell architecture as well as narrowly distributed particle diameters  $d$  were evidenced by transmission electron microscopy (TEM). Figure 1 shows respective TEM images of the particles after each step of the applied synthetic protocol, verifying that uniform seeds (step 1,  $d = 66 \pm 3$  nm), monodisperse cores (step 2,  $d = 197 \pm 5$  nm), core-interlayer particles (step 3,  $d = 203 \pm 5$  nm), and finally hard core/soft shell particles (step 4,  $d = 217 \pm 5$  nm) were formed. As can be concluded from the TEM image of the final PS@PDEGMEME-co-PEA particles, the monodisperse particles already tended to form a highly ordered polymer film at room temperature. In addition to TEM investigations, hydrodynamic diameters and size distributions of the particles after each step of the applied synthetic protocol were characterized by using DLS (Figure S1, Supporting Information). The average diameters obtained by TEM ( $d_{\text{TEM}}$ ) and hydrodynamic diameters ( $d_{\text{DLS}}$ ) obtained by DLS measurements are summarized in Table S2 (Supporting Information) and were in excellent agreement with expectations. The successful formation and final composition of PDEGMEME-co-PEA shell copolymer was further investigated via  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (Figure S3, Supporting Information) as well as size exclusion chromatography (SEC, Figure S4, Supporting Information), proving the successful copolymerization of EA and DEGMEME as soft shell material.

The main objective of this work was to characterize the thermoresponsiveness of these novel particles and

colloidal crystal films thereof. For this purpose, the temperature-responsiveness in water was followed by using temperature-dependent DLS measurements (Figure 2). To ensure the fast and efficient collapse and dissolution of surface-anchored polymers as well as the reversibility of this process, the particle dispersion was repeatedly brought above or below the LCST of P(DEGMEME-co-EA). In detail, the particles were first cooled from 20.0 to 5.3 °C and again heated up to 20.0 °C.

As can be drawn from Figure 2, the PDEGMEME-containing particles revealed a tremendous increase of the hydrodynamic diameter  $d_h$  from 296 nm at 20 °C to 392 nm after cooling to 5.3 °C. The particle polydispersity was found to be 4.5% at 20 °C and 11.4% at 5.3 °C. However, the DLS measurements revealed an increase of 6% for the polydispersity of the average particle diameter while reaching the LCST of the copolymer shell in water. This effect might be explained by agglomeration phenomena of the highly swollen core-shell particles. We note that this behavior did not affect the quality and order of the thermoresponsive colloidal crystal films. Notably, the thermoresponsive feature of the particles in dispersion was fully reversible for at least five cooling-heating cycles.

In the next step, elastomeric colloidal crystal films based on PS@PDEGMEME-co-PEA particles were formed by taking advantage of the powerful melt-shear organization technique followed by photocrosslinking reaction of the opal films. A full description of this process—which includes a combination of coagulation, extrusion, compression molding, and subsequent UV-crosslinking yielding disks of colloidal crystal films—is given in the Experimental Section. Recently, it has been found that the addition of multifunctional monomers into the melt of the core-shell particles significantly improved the processability of the polymer opal precursor material leading to an enhanced colloidal crystallinity.<sup>[8,34]</sup> Moreover, this



■ Figure 2. Temperature-dependent DLS investigations of PS@PDEGMEMA-co-PEA particles. The solid line is a guide for the eye.

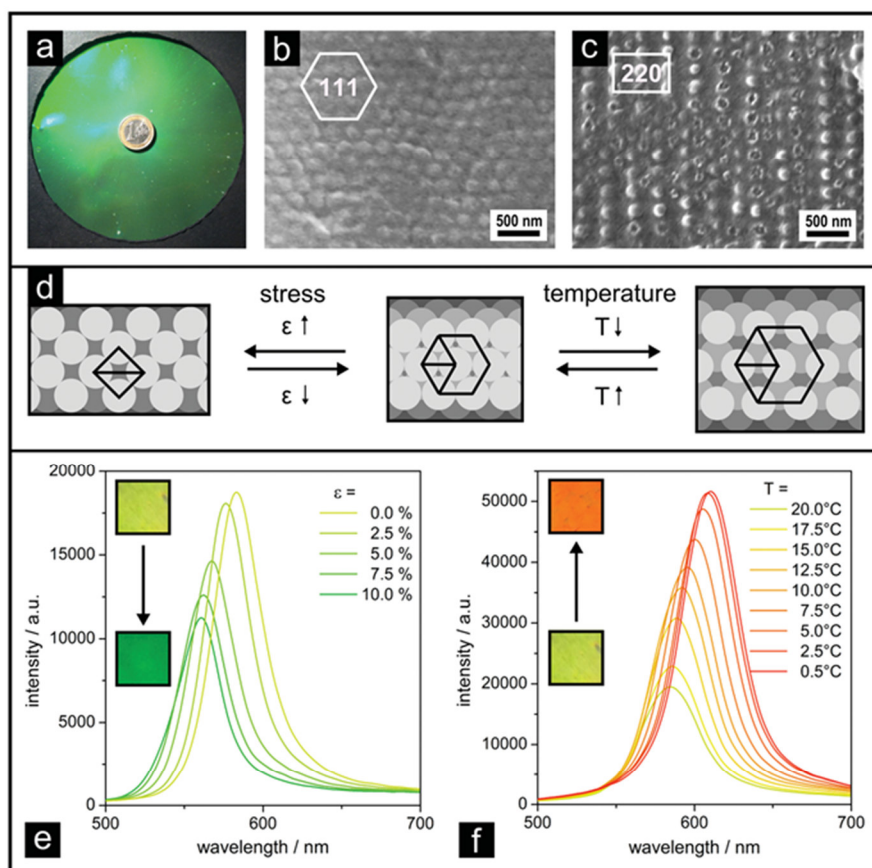
procedure enables the convenient addition of curable compounds for a subsequent UV-mediated crosslinking reaction based on a free radical polymerization. As suitable combination of crosslinking reagent and photoinitiator, the bifunctional monomer BDDA and commercially available photoinitiators benzophenone and Irgacur 184 were shown to be very effective for subsequent crosslinking via irradiation with UV light. Within this study, crosslinking agents (BDDA, benzophenone and photoinitiator Irgacur 184) were mixed with the PS@PDEGMEMA-co-PEA core-shell particles (ratio: precursor particles/BDDA/benzophenone/Irgacur 184 = 95/3/1/1 by weight) by using extrusion prior to the compression molding. After melt-shear organization of the obtained elastomeric mass at elevated temperature, the formation of a mechanically stable colloidal crystal film was achieved by subsequent cross-linking reaction of the matrix with embedded BDDA monomer via UV-irradiation (2 min at 1000 W on both sides of the film). As can be drawn from Figure 3a, the resultant opaline sample revealed a brilliant and distinct green reflection color. Finally, produced opal film disks revealed a diameter of 20 cm and a thickness of around 200  $\mu\text{m}$ . The corresponding photographs in Figure 3a prove the homogeneity of the opal films. It can be concluded, that the melt-shear organization technique led to an almost perfectly ordered opaline structure, while subsequent cross-linking reaction provided inherently stable, but flexible films in which the PS cores are embedded in the PDEGMEMA-co-PEA matrix. Moreover, the precise arrangement of the hard PS cores inside the soft matrix was proven by cross sections of the corresponding film samples in different film directions by using scanning electron microscopy (SEM, Figure 3b,c). In the (111) direction, hexagonally arranged PS cores (dark) and in the

(220) direction PS cores (dark) arranged in a rectangular array embedded in the PDEGMEMA-co-PEA matrix (light areas) are clearly visible in the corresponding SEM images (Figure 3b,c). It can be concluded that colloidal crystal films showing almost perfectly ordered fcc-lattice structure were accessible from herein investigated novel PDEGMEMA-containing core-shell particles by taking advantage of the melt-shear organization technique.

In the following, the optical response of the produced colloidal crystal films was investigated with regard to mechanical stress and temperature as external stimuli to gain insights into mechano- and thermochromic behavior and hence their applicability as optical sensors. For the determination of stress- and temperature-induced color shift, the PDEGMEMA-containing film was first swollen in water, which led to the formation of a photonic hydrogel film. Afterward, the film was either stretched up to strains of  $\epsilon = 10\%$  or cooled down from  $T = 20$  to  $0.5^\circ\text{C}$ . The corresponding UV-vis reflection measurements are shown in Figure 3e,f.

The original colloidal crystal film was capable of slight swelling in water already at  $20^\circ\text{C}$  forming a photonic hydrogel film. This swelling was accompanied with a photonic bandgap shift of 15 nm changing the original green reflection color ( $\lambda = 570$  nm) to yellow ( $\lambda = 585$  nm) (Figure S5, Supporting Information). The stop band which corresponds to the (111)-lattice planes generated a Bragg peak whose spectral position in the visible region corresponds to the plane spacing of stacks of the hexagonally arranged PS cores in the PDEGMEMA-containing matrix. Since elasticity was given due to matrix polymer crosslinking, the mechanochromic behavior of the entire film was still available in the swollen state. As strain was increased, a shift of the (111) plane stopband was





**Figure 3.** a) Photograph of a PDEGMEMA-containing colloidal crystal film showing the strong green reflection color and b,c) SEM images of cross sections of the prepared film showing the hexagonally ordered (111) plane as well as the rectangular (220) plane. d) Scheme showing the reversible stress ( $\epsilon$ )-induced deformation as well as temperature ( $T$ )-induced volume expansion of the crystal lattice of PS core particles (light gray) embedded in the PDEGMEMA-co-PEA matrix (dark gray). e,f) UV-vis reflection spectra of swollen photonic hydrogel film showing the stress- and temperature-induced color shifts (insets: photographs of swollen photonic hydrogel film before and after stress- and temperature-induced color tuning).

clearly visible in reflection spectra, while the maximum in the reflection intensity decreased slightly (Figure 3e). The blue shift of the Bragg peak under increasing strain is based on decreasing the spacing of the (111) planes (Figure 3d), as reported earlier for different constitutions of elastomeric opal films.<sup>[6,39]</sup> Strains of approximately 10% shifted the stopband of about 25 nm; i.e., the reflected color sufficiently changed from initial yellow ( $\lambda = 585$  nm) to green ( $\lambda = 560$  nm). It is worthy to note that the decrease of the reflection intensity in Figure 3e during stretching is due to a loss of colloidal crystalline order by lattice deformation. But when the film was allowed to relax to its original state, the embedded PS cores reassembled with nearly identical lattice spacing and order and the original yellow film color was fully recovered. In addition, the temperature-dependent UV-vis reflection spectra shown in Figure 3f evidence a

temperature-induced swelling accompanied by a stop band shift of slightly more than 25 nm, i.e., a change from yellow ( $\lambda = 585$  nm) to orange ( $\lambda = 611$  nm) of the Bragg peak under normal light incidence. Also a strong enhancement in the reflection intensity and visual color brilliance to the red-shift of the Bragg wavelength could be simultaneously observed. The increase in the reflection peak intensity in Figure 3f during cooling can be explained as follows: at low temperatures, a significant swelling of the hydrogel matrix with water takes place while reaching the LCST of PDEGMEMA. Hence, the volume fraction of water featuring a comparably low refractive index was increased in the matrix material. This leads to an enhanced refractive index contrast between the PS cores and the hydrogel matrix causing an increase in the reflection intensities. Moreover, the temperature-induced swelling caused a volume expansion

of the macroscopic film resulting in the increase of the (111)-lattice plane spacing of the arranged PS particles embedded in the crosslinked PDEGMEMMA-co-PEA matrix as illustrated in Figure 3d. It is important to note that due to the presence of a significant amount of different crosslinking additives, e.g., benzophenone, Irgacure 184, and BDDA, the LCST of the entire particle-based film is expected to further decrease compared with the LCST found for the purified single particle dispersion (cf. DLS measurements in Figure 2). After subsequent heating to 20 °C, the photonic hydrogel film revealed inverted color shifts and the original colloidal crystal structure was totally restored after complete drying at room temperature (Figure S5, Supporting Information).

In the next step, a patterned colloidal crystal film was fabricated using a spatially resolved photocrosslinking approach. For this purpose, as-prepared colloidal crystal films were irradiated with UV light using a simple photomask in order to pattern crosslinked and non-crosslinked areas. The opal film was exposed to UV light for 2 min, which led to a significant change of its optical properties, while no changes occurred for the unirradiated regions. The change in the reflection color of the irradiated part derived from the photo-induced cross-linking of the matrix-containing BDDA monomer. Hence, this efficient and fast cross-linking reaction was accompanied with a densification of the matrix polymer resulting in a decreased interparticle spacing inside the colloidal crystal array. Consequently, this simple approach allowed the precise patterning of the colloidal crystal structure yielding both a high contrast for the obtained angle-dependent reflection color as well as a significant change in thermochromic properties of the crosslinked and noncross-linked areas. Figure 4 exemplarily shows photographs of a patterned colloidal crystal film with the Technische Universität Darmstadt emblem.

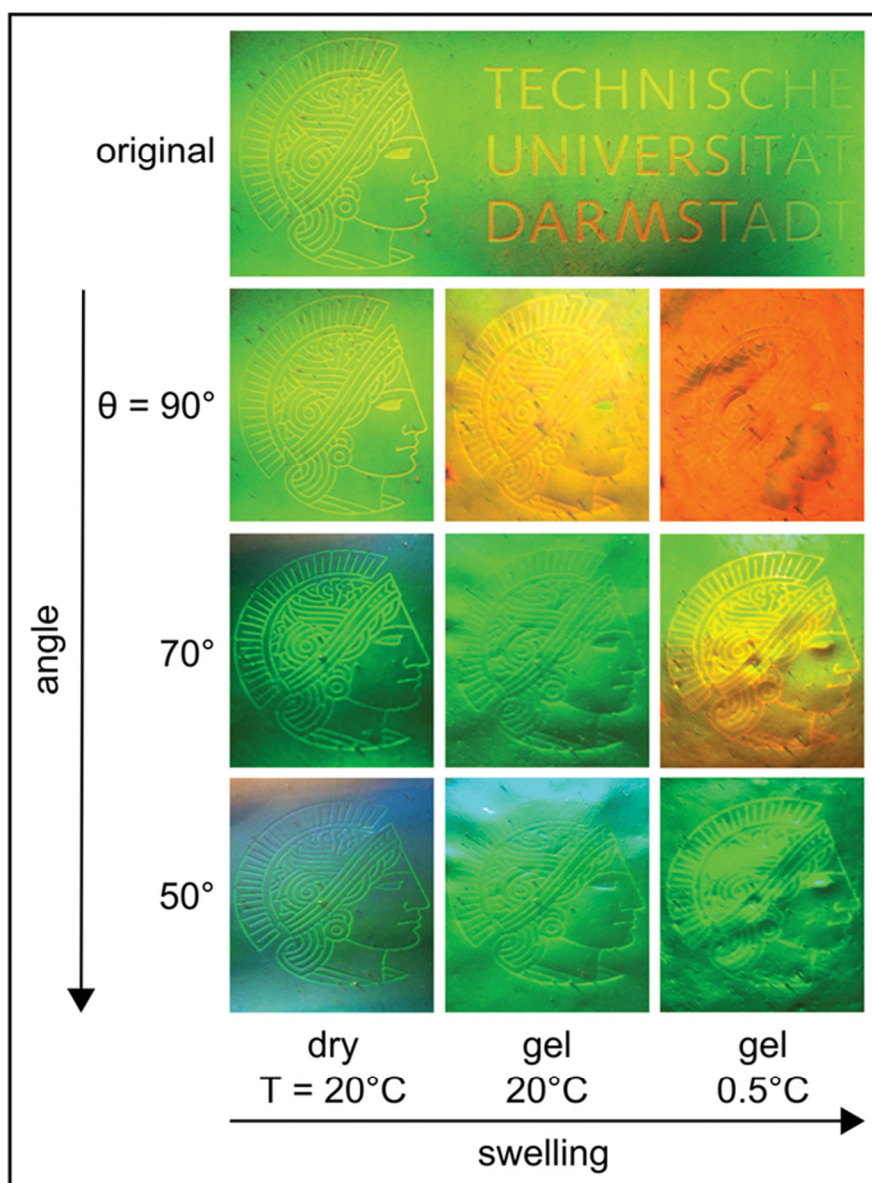
As can be concluded from Figure 4 (top), the protected region which was covered with the photomask, appeared yellow, while the region exposed to UV light changed to green. Remarkably, the emblem already appeared upon 2 min UV exposure as shown in the corresponding photograph (Figure 4, top) due to the different crosslinking density of the patterned opal film regions. The results from reflection measurements of the different film areas are given in Figures S5 and S6 (Supporting Information). Furthermore, uniform colors of the patterned colloidal crystal can be observed at different angles (Figure 4, left). When the angle of light incidence was the same as the angle of reflection ( $\theta = 90^\circ$ ), however, the film exhibited a bright reflection color as shown in the main image in Figure 4 (top). For lower incident and reflection angles, the color of crosslinked and noncrosslinked regions was blue-shifted and the colored pattern remained fully visible over all

observed angles of view. Corresponding angle-dependent UV–vis reflection spectra are shown in Figures S7 and S8 (Supporting Information). As can be seen in the upper photograph of the entire opal film in Figure 4, red reflection color became more obvious in some parts. This can be explained by the presence of less-ordered particles especially in the middle of the film due to the nondirectional flow during compression molding. Furthermore, the patterned PDEGMEMMA-containing matrix still featured an excellent swelling sensitivity to water as well as thermochromic behavior, which remarkably affected the diffraction wavelength (Figures S5 and S6, Supporting Information) and hence the structural color of corresponding photonic hydrogel film. As another highlight, we additionally investigated the temperature-induced reflection color change of the patterned emblem on a green film by swelling with water and tuning the color by changing the temperature (Figure 4, middle and right). As can be concluded from Figure 4, the color of patterned colloidal crystal could effectively be switched by swelling in water at  $T = 20^\circ\text{C}$ , which red-shifted after cooling to  $T = 0.5^\circ\text{C}$ , while the patterned photonic hydrogel film displayed a blue-shift for lower incident and reflection angles. The temperature-induced tuning of the reflected color can be repeated over at least five cycles with great fidelity and reproducibility, while the original colloidal crystal structure was totally restored after complete drying at room temperature (Figures S5 and S6, Supporting Information). Moreover, thermochromism of photonic hydrogel film is very fast (below 1 min, due to the cooling rate of the cryostat). Compared with widely reported surface-patterning strategies for colloidal crystals, this light-induced process subsequently to the single-step preparation of elastomeric opal film by using the melt-shear technique is a convenient and efficient approach opening access to even larger patterns on freestanding colloidal crystal films.<sup>[11,36,40]</sup>

### 3. Conclusions

In summary, a convenient synthetic platform for the preparation of adjustable thermoresponsive spherical core-shell architectures was reported. The powerful melt-shear organization technique and application of (spatially resolved) cross-linking protocols were utilized to prepare large-scaled opal films based on these novel spherical particles, again showing an excellent reversible thermoresponsive behavior accompanied with tunable optical properties. We consider the herein investigated PDEGMEMMA-containing opaline soft materials featuring a remarkable mechano- and thermoresponsive character as promising candidates for sensor devices and security materials.





**Figure 4.** Photographs of a freestanding colloidal crystal film with patterned logo of the Technische Universität Darmstadt. The reflection color depends on the incident and reflection angle ( $50^\circ$ – $90^\circ$ , left). The swollen photonic hydrogel film exhibited bright reflection colors at  $T = 20^\circ\text{C}$  (middle), which were red-shifted after cooling to  $T = 0.5^\circ\text{C}$  (right). The patterned photonic hydrogel film displayed a significant blue-shift for lower incident and reflection angles.

#### 4. Experimental Section

**Materials:** Styrene (S), ethyl acrylate (EA), butanediol diacrylate (BDDA), and Irgacure 184 were obtained from BASF SE, allyl methacrylate (ALMA) from Evonik Röhm GmbH, and Dowfax 2A1 from Dow Chemicals. Diethylene glycol methylether methacrylate (DEGMEMA) was purchased from Sigma–Aldrich. All other chemicals were purchased from VWR and Sigma–Aldrich

and used as received if not otherwise mentioned. Prior to use in the emulsion polymerization, the stabilizers hydroquinone monomethylether and 4-*tert*-butylcatechol were removed from the monomers. For this purpose, EA was extracted with 1 M sodium hydroxide solution, washed with water until the solution was neutral followed by drying over sodium sulfate. S and DEGMEMA were destabilized using an alumina (basic, 50–200  $\mu$ , Acros Organics) column. S was further purified by extracting

with 1 M sodium hydroxide solution, washed with water until the solution was neutral and drying over sodium sulfate followed by distilling under reduced pressure.

**Synthesis of Core-Interlayer-Shell Spheres:** Under argon, a 1 L flask equipped with stirrer and reflux condenser was filled at 75 °C with a cold monomer emulsion consisting of 280 g deionized water, 0.40 g BDDA, 3.60 g S, and 0.25 g sodium dodecylsulfate (SDS). The polymerization was initiated immediately by adding 35 mg sodium bisulfite, 500 mg sodium peroxodisulfate (SPS), and 35 mg sodium bisulfite in this sequence (PS seed). After 10 min, a monomer emulsion containing 7.0 g BDDA, 70.0 g styrene, 0.23 g SDS, 0.22 g Dowfax 2A1, 0.4 g KOH, and 90 g water was added continuously over a period of 3.5 h (PS core). After 15 min of reaction time, 50 mg SPS was added. After additional 10 min, a monomer emulsion containing 3 g ALMA, 25 g EA, 0.05 g SDS, 0.21 g Dowfax 2A1, 0.1 g KOH, and 32 g water was added continuously within 50 min (PS@PEA interlayer). After 20 min of reaction time, 100 mg SPS was added. After additional 10 min, a monomer emulsion of 105 g DEGMEMA, 35 g EA, 0.40 g SDS, 0.2 g KOH, and 160 g water was added continuously over a period of 4.5 h (PS@PEA@PDEGMEMA-co-PEA shell). After additional 60 min, the product is cooled to room temperature.

**Colloidal Crystal Film Preparation:** For preparation of colloidal crystal films, the latex (containing 30 wt% of PS@PDEGMEMA-co-PEA particles) was coagulated with 5 mL 1 M hydrochloric acid solution, washed with water until the mixture was neutral, filtered and dried. The elastomeric mass was mixed with 0.05 wt% of carbon-black powder (Special Black 4, Degussa), 1 wt% benzophenone, 1 wt% Irgacure 184, and 3 wt% BDDA in a microextruder (micro1, DSM Research) at 80 °C. A 5 g portion of the rubbery polymer was covered with PET film and heated to 80 °C between the plates of a laboratory press (300E, Dr. Collin). Melt flow was induced by applying a pressure of 150 bar for 3 min, resulting in a colloidal crystal film of about 20 cm in diameter. For subsequent crosslinking, the film was irradiated with an industrial-type mercury lamp (UV Cube 2000, Dr. Hoenle) with an output power of 1000 W. The PET-covered films were treated at a distance of 10 cm for 2 min from both sides. Spatially resolved crosslinking was carried out exactly the same by using a transparent film, which was printed with the Technische Universität Darmstadt emblem from black ink using a standard laser printer. The printed film was placed directly on the top of the colloidal crystal film and the film was irradiated for 2 min from the covered side.

## Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author. Supporting Information contains additional data on characterization methods, DLS measurements, table for particle diameter comparison, <sup>1</sup>H NMR spectrum, molar mass distribution, and different UV–vis spectra.

**Acknowledgements:** The authors acknowledge the Landes-offensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-Ökonomischer Exzellenz (LOEWE) of the State of Hesse through research initiative Soft Control for ongoing financial support.

Received: July 30, 2014; Revised: August 15, 2014; Published online: September 22, 2014; DOI: 10.1002/marc.201400421

**Keywords:** colloids; emulsion polymerizations; photonic crystals; stimuli-responsive polymers; thermoresponsiveness

- [1] J. Ge, Y. Yin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1492.
- [2] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693.
- [3] A. P. Hynninen, J. H. Thijssen, E. C. Vermolen, M. Dijkstra, A. van Blaaderen, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 202.
- [4] R. D. L. Rue, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 74.
- [5] L. Gonzalez-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Perez-Moreno, K. Clays, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2268.
- [6] C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann, M. Rehahn, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309.
- [7] M. Maldovan, E. L. Thomas, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 251907.
- [8] C. G. Schäfer, M. Biesalski, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, *J. Nanophot.* **2013**, *7*, 070599.
- [9] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583.
- [10] J. Wang, Y. Zhang, S. Wang, Y. Song, L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 405.
- [11] D. Yang, S. Ye, J. Ge, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3197.
- [12] Z. Hu, X. Lu, J. Gao, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1708.
- [13] T. Hellweg, C. D. Dewhurst, W. Eimer, K. Kratz, *Langmuir* **2004**, *20*, 4330.
- [14] M. Zhou, F. Xing, M. Ren, Y. Feng, Y. Zhao, H. Qiu, X. Wang, C. Gao, F. Sun, Y. He, Z. Ma, P. Wen, J. Gao, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 523.
- [15] G. Bazin, X. X. Zhu, *Soft Matter* **2012**, *8*, 1909.
- [16] J. Wang, Y. Hu, R. Deng, R. Liang, W. Li, S. Liu, J. Zhu, *Langmuir* **2013**, *29*, 8825.
- [17] Y. Takeoka, M. Watanabe, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 199.
- [18] M. C. Chiappelli, R. C. Hayward, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6100.
- [19] C. E. Reese, A. V. Mikhonin, M. Kamenjicki, A. Tikhonov, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1493.
- [20] Y. Hu, J. Wang, H. Wang, Q. Wang, J. Zhu, Y. Yang, *Langmuir* **2012**, *28*, 17186.
- [21] J. F. Galisteo-López, M. Ibasate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, Á. Blanco, C. López, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30.
- [22] C. I. Aguirre, E. Reguera, A. Stein, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2565.
- [23] B. Griesebeck, M. Egen, R. Zentel, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4023.
- [24] H.-L. Li, F. Marlow, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1803.
- [25] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, *Mater. Today* **2008**, *11*, 44.
- [26] G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2528.
- [27] B. You, L. Shi, N. Wen, X. Liu, L. Wu, J. Zi, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6624.
- [28] P. Jiang, G. N. Ostojic, R. Narat, D. M. Mittleman, V. L. Colvin, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 389.
- [29] P. Jiang, M. J. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13778.
- [30] A. Mihi, M. Ocaña, H. Míguez, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2244.
- [31] O. L. J. Pursiainen, J. J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn, T. Ruhl, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1484.
- [32] D. R. E. Snoswell, A. Kontogeorgos, J. J. Baumberg, T. D. Lord, M. R. Mackley, P. Spahn, G. P. Hellmann, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlin., Soft Matter Phys.* **2010**, *81*, 020401.
- [33] C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 10623.
- [34] C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann, M. Gallei, *Langmuir* **2013**, *29*, 11275.

- [35] C. E. Finlayson, P. Spahn, D. R. Snoswell, G. Yates, A. Kontogeorgos, A. I. Haines, G. P. Hellmann, J. J. Baumberg, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1540.
- [36] X.-Q. Wang, C.-F. Wang, Z.-F. Zhou, S. Chen, *Adv. Opt. Mater.* **2014**, 2, 652.
- [37] C. G. Schäfer, S. Vowinkel, G. P. Hellmann, T. Herdt, C. Contiu, J. J. Schneider, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 7960.
- [38] T. Ruhl, P. Spahn, G. P. Hellmann, *Polymer* **2003**, 44, 7625.
- [39] B. Viel, T. Ruhl, G. P. Hellmann, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5673.
- [40] Z. Wang, J. Zhang, J. Xie, Y. Yin, H. Shen, Y. Li, J. Li, S. Liang, L. Cui, L. Zhang, H. Zhang, B. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 1397.



---

### 7.1.5. Reversibel schaltbare Licht-, thermo- und mechano-responsive elastomere Polymer-Opalfilme

Im folgenden Abschnitt wird die stufenweise Synthese von fluoreszierenden Partikeln sowie die Herstellung von Licht-, thermo- und mechano-responsiven elastomeren Opalfilmen für mögliche Anwendungen als optische Datenspeicher oder aktives Lasermaterial beschrieben. Durch den räumlich begrenzten Einbau eines neuartigen polymerisierbaren, licht- und temperaturempfindlichen fluoreszierenden Rhodamin B-Derivates (RhBMA) in die PS-Kerne oder die P(EA-co-IBMA-co-HEMA)-Schale mit der stufenweisen Saatemulsionspolymerisation konnten hochfunktionale CIS-Partikel synthetisiert werden. Der kontrollierte und stufenweise Aufbau der CIS-Partikelarchitektur konnte sowohl durch TEM-Untersuchungen als auch mit DLS-Messungen nachgewiesen werden. Der exklusive Einbau des Farbstoffes entweder in das Innere der Kerne oder die Schalen der CIS-Partikel konnte mit der CLSM- und STED-Mikroskopie eindeutig belegt werden. Nach der Extrusion des Vorläufermaterials und der anschließenden Organisation in der Schmelze konnten großflächige und sehr homogene elastomere Opalfilme mit brillanten winkel- und dehnungsabhängigen Reflexionsfarben erhalten werden. Die kristalline Ordnung der oberflächenparallelen (111)-Ebene konnte mit TEM-Untersuchungen von Ultradünnschnitten nachgewiesen werden. Neben den TEM-Untersuchungen wurden die kristalline Ordnung und die optischen sowie die mechano-optischen Eigenschaften mit der UV/Vis-Transmissionsspektroskopie charakterisiert. Die UV/Vis-Spektren waren im Wesentlichen durch einen intensiven Bragg-Peak im roten Spektralbereich gekennzeichnet, der auf die selektive Rückstreuung des Lichts von der (111)-Ebene des fcc-Gitters zurückgeführt werden konnte. Winkelabhängige UV/Vis-Messungen an den Filmen zeigten in allen untersuchten Winkeln eine ausgeprägte Reflexion an der (111)-Ebene und die erwartete Blauverschiebung des Bragg-Peaks, womit eine perfekte 3D-Ordnung der Filme belegt werden konnte. Dehnungsabhängige UV/Vis-Messungen offenbarten sowohl eine starke Blauverschiebung des Bragg-Peaks als auch eine starke Abnahme der Peakintensität unter zunehmender mechanischer Belastung. Bei hohen Dehnungen verschwand der Bragg-Peak der (111)-Ebene sogar vollständig, während ein neuer Bragg-Peak im grünen Spektralbereich mit zunehmender Intensität beobachtet wurde. Sein Ursprung konnte dem kontrollierten dehnungsinduzierten Übergang von der oberflächenparallelen (111)-Ebene in eine (200)-Ebene zugeordnet werden, der in früheren Studien bereits mit AFM-Messungen belegt wurde, jedoch hier zum ersten Mal spektroskopisch verfolgt werden konnte. Hohe Dehnungen veränderten also die Kristallstruktur der Filme, was sich ebenfalls in einer ausgeprägten Farbänderung von Rot nach Grün bemerkbar machte. Die spektralen Eigenschaften des eingebauten RhBMA wurden mit der Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektroskopie an den Farbstoff-markierten Filmen untersucht. Es zeigte sich, dass RhBMA im Inneren der Filme durch die Bestrahlung mit UV-Licht von seiner nichtfluoreszierenden geschlossenen Form in eine fluoreszierende offene Form überführt werden konnte. Durch eine anschließende thermische Behandlung bildete sich die geschlossene Form des Farbstoffes zurück und die Fluoreszenz konnte vollständig ausgeschaltet werden. Die thermo- und photochromen Eigenschaften des eingebauten Farbstoffes wurden genutzt, um die Filme mit fluoreszierenden Informationen zu beschreiben. Zu diesem Zweck wurden die Opalfilme durch eine Photomaske mit UV-Licht bestrahlt, wodurch es gelang, die Filme mit fluoreszierenden Mustern zu versehen. Die photoaktivierte Information konnte anschließend bei erhöhten Temperaturen einfach wieder gelöscht werden, womit die prinzipielle Eignung für die reversible optische Datenspeicherung demonstriert werden konnte. Im nächsten Schritt wurden die Emissionseigenschaften des eingebauten Farbstoffes und die Wechselwirkung mit der kolloidal-kristallinen Struktur charakterisiert. Der Vergleich der winkelabhängigen Transmissions- und Fluoreszenzspektren zeigte, dass die Pseudobandlücke des elastomeren Opals bei kleineren Winkeln zunehmend mit der Emissionsbande des Farbstoffes überlappt, wodurch die Fluoreszenz des Farbstoffes zunächst teilweise und dann vollständig unterdrückt wurde. Diese Tatsache belegte, dass die Unterdrückung der Emission durch die photonische Struktur des elastomeren Opals verursacht wurde. Aufgrund der relativ einfachen Herstellung von hochgeordneten Filmen mit räumlich begrenzten, reversibel adressierbaren und gezielt manipulierbaren fluoreszierenden Domänen, sind diese hochfunktionalen Filme besonders interessant für zukünftige optoelektronische Anwendungen. Diese könnten sich in der Praxis als kostengünstige wiederbeschreibbare optische Datenspeicher, als aktives Lasermaterial oder optische Sensoren bewähren.

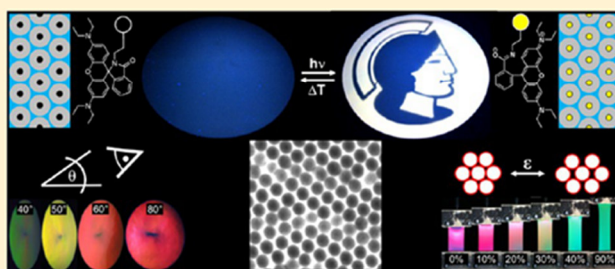
## Reversible Light-, Thermo-, and Mechano-Responsive Elastomeric Polymer Opal Films

Christian G. Schäfer,<sup>†</sup> Markus Gallei,<sup>\*,†</sup> Jasmin T. Zahn,<sup>‡</sup> Johann Engelhardt,<sup>‡</sup> Götz P. Hellmann,<sup>†</sup> and Matthias Rehahn<sup>†</sup><sup>†</sup>Ernst-Berl Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Darmstadt University of Technology, D-64287, Darmstadt, Germany<sup>‡</sup>Deutsches Krebsforschungszentrum, D-69120, Heidelberg, Germany

## S Supporting Information

**ABSTRACT:** A new strategy to achieve easily scalable triple stimuli-responsive elastomeric opal films for applications as stretch-tunable photonic band gap materials is reported. Novel monodisperse highly functional core-interlayer-shell beads are obtained by semicontinuous emulsion polymerization featuring a temperature-sensitive fluorescent rhodamine dye either locally restricted in the core or the shell of prepared beads. After extrusion and compression molding, homogeneous elastomeric opal films with fascinating stretch-tunable and temperature-dependent fluorescent properties can be obtained. Applying strains of only a few percent lead to significant blue shift of the reflected colors making these films excellent candidates for applications as deformation sensors. Higher strains up to 90% lead to a tremendous Bragg reflection color change caused by transition from the (111) to the (200) lattice plane. The well-ordered opaline structure with its stop band at the emission frequency of the incorporated fluorescent dye shows remarkable angle-dependent fluorescence suppression. Herein described elastomeric opal films can be valuable in a wide range of applications such as rewritable 3D optical data storage, tunable laser action, and sensing materials.

**KEYWORDS:** core/shell nanoparticles, self-assembly, stimuli-responsive materials, photonic crystals, polymeric materials



## ■ INTRODUCTION

Self-assembly of monodisperse colloidal micro- and nanoparticles has gained considerable attention in the past twenty years due to their unique ability to crystallize into well-ordered structures.<sup>1–4</sup> Obtained highly functional materials both reveal fundamental insights into colloidal crystallization behavior<sup>5,6</sup> as well as fascinating optical properties which can be exploited for various applications. Furthermore, photonic band gap crystals attracted a great deal of attention as promising candidates in optoelectronic applications,<sup>7–11</sup> which have already been forecast in the pioneering works of John<sup>12</sup> and Yablonovitch.<sup>13</sup> A recent review has been published by López et al.<sup>2</sup> A great benefit of colloidal crystals is their inexpensive and convenient bottom-up preparation giving a good optical performance with iridescent reflection colors caused by Bragg diffraction of visible light.<sup>14–21</sup>

In a broader sense, by controlling the surface of the particles and taking advantage of the stimuli-responsiveness of surface-anchored polymers, *smart surfaces* can be designed.<sup>22–25</sup> Especially mechanically responsive materials attracted a lot of attention in the last years.<sup>26–30</sup> Recent progress in the field of tunable colloidal crystals, embedded in films of highly monodisperse polymer-grafted nanoparticles with a responsive core/shell structure or monodisperse particles embedded in a

responsive polymer matrix, led to fascinating tunable materials and are interesting candidates for, e.g., sensing devices or as actuation systems.<sup>31</sup> By external stimuli such as change of solvent, temperature, ionic strength, light, electrical field, or mechanical stress, the lattice distance can be varied leading to spectacular changes of optical properties. For example, Wu et al. reported a reversible solvatochromic-responsive behavior of ordered soft hydrophilic polymer spheres when treated with water.<sup>32,33</sup> A crystalline colloidal array of hydrogel-based photonic crystals has been applied as a sensor showing distinct diffraction color changes when treated with different transition metal cations or after changing the pH.<sup>34</sup> Moreover, elastomeric polymer-based opals with a soft, slightly cross-linked matrix yielded reversible stretch-tunable films that showed remarkable color changes due to a bend or stretch modification of the 111 (200) plane spacing.<sup>35–37</sup> Very recently it has been shown that lattice distances in elastomeric polymeric opal films can be varied in dependency of voltage caused by biaxial stretching of the films.<sup>18</sup> Also, promising materials for 3D optical data storage has been reported by

Received: March 20, 2013

Revised: May 6, 2013

Published: May 10, 2013



Kumacheva et al. The authors used periodically ordered core/shell particles with a fluorescent particle core.<sup>38–40</sup>

Although monodisperse colloidal particles have an intrinsic capability to self-organize from their colloidal suspension to form photonic crystals of a rather high quality there are still some obstacles to overcome to arrive at practicable applications and production of large-scale films. Unoccupied sites in the crystals and dislocations result in decreasing color brilliance. Also, the films tend to lack mechanical robustness.<sup>2,41</sup> Regarding the color brilliance, it has been shown that by adding some carbon black during the process, optical properties can be improved significantly,<sup>42,43</sup> while problems with mechanical robustness can be overcome by photocross-linking of the soft matrix after the film preparation.<sup>44</sup> The resulting films behave like rubbers or thermoplastic elastomers and exhibit an almost fully reversible mechano-chromic behavior. A plethora of investigations based on different approaches for improving the order of monodisperse colloids in films have been reported.<sup>42,45–47</sup> Especially combinations of melting and shear-ordering methods, in particular edge-induced rotational shearing or compression molding, have been successfully applied to produce highly ordered multimeter long opal films from monodisperse core–interlayer–shell (CIS) polymer beads.<sup>43,48–51</sup>

In the present study, we describe a stepwise synthesis of beads and preparation of a novel triple stimuli-responsive, i.e., light-, thermo-, and mechano-responsive elastomeric opal film for potential applications such as 3D optical data storage or tunable laser action. By incorporating a novel temperature-sensitive, fluorescent, and polymerizable rhodamine B derivative exclusively locally restricted either in the core or the shell of organic beads via stepwise emulsion polymerization, well-defined functional CIS particles can be obtained. The exclusive location of the dye in the interior of the core or the shell of nanobeads is evidenced by confocal laser scanning microscopy (CLSM) and stimulated emission depletion (STED) microscopy. The synthesis is monitored by transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS) which indicate the successive growth to almost monodisperse, highly functional fluorescent beads. Robust stretch-tunable large-scaled films can be obtained by compression molding of the CIS beads. The reversible and multiresponsive films are investigated by using fluorescence and UV/vis spectroscopy revealing superposition of the Bragg diffraction and the fluorescence emission as well as the angle-dependent fluorescence suppression. Our studies provide a convenient method to combine the reversibility of mechano-chromic elastomeric opal films with the light- and temperature-responsiveness of the core–shell beads. Due to their convenient easily scalable preparation, we expect that these highly functional films have a potential as next generation optoelectronic materials for applications in tunable laser action<sup>52,53</sup> and high-density rewritable optical data storage applications.<sup>38,54</sup>

## ■ EXPERIMENTAL DETAILS

**Materials.** Styrene (S), ethyl acrylate (EA), and butanediol diacrylate (BDDA) were obtained from BASF SE, allyl methacrylate (ALMA), and *iso*-butyl methacrylate (IBMA) from Evonik Röhm GmbH and Dowfax 2A1 from Dow Chemicals. All other chemicals were purchased from VWR and Sigma Aldrich and used as received. Prior to use in the emulsion polymerization, the stabilizers hydroquinone monomethylether and benzocatechine monomethylether were removed from the monomers. Therefore, EA and IBMA were extracted with 1 N sodium hydroxide solution, and washed with water until the solution was neutral followed by drying with sodium sulfate. S was distilled under reduced pressure. ALMA and BDDA were destabilized by an ion exchanger (De-Hibit 200, PolySciences Europe GmbH).

**Synthesis of RhBMA 3.** Rhodamine B methacrylamide 3 (RhBMA) was synthesized in two steps from rhodamine B base 1. In the first step aminoethyl rhodamine 2 was synthesized according to the literature.<sup>55</sup> The resulting crude product was used without further purification for the next reaction step. 1 (4.15 g, 8.6 mmol) was dissolved in 30 mL of methylene chloride by stirring under nitrogen followed by addition of triethylamine (2.9 mL, 20.6 mmol). Subsequently a solution containing methacryloyl chloride (1.7 mL, 17.2 mmol) and methylene chloride (10 mL) was added dropwise under vigorous stirring over a period of 1 h while cooling with an ice bath. After the addition, the reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and was stirred for 18 h. The mixture was washed with distilled water (8 × 50 mL), saturated sodium carbonate solution (3 × 50 mL), saturated sodium chloride solution, followed by drying with magnesium sulfate and evaporating of solvents in vacuo. The residue was dissolved in ethyl acetate and filtered over a silica gel pad. After removing the solvent, RhBMA 3 was obtained as a pink solid (56% yield). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS)  $\delta$  (ppm): 7.77 (m, 1H, Ar H), 7.37 (m, 2H, Ar H), 7.26 (s, 1H, NH), 6.94 (m, 1H, Ar H), 6.34 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar H), 6.31 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H; Ar H), 6.20 (dd, *J* = 2.7 Hz, *J* = 8.9 Hz, 2H; Ar H), 5.58 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 5.18 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.24 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 2.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.07 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 12H; CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  (ppm): 168.9 (C=O), 166.9 (C=O), 152.5 (C4), 148.3 (C2), 139.4 (C1), 131.9 (C1), 129.8 (C1), 128.1 (C1), 127.5 (C2), 127.3 (C1), 122.8 (C1), 121.9 (C1), 118.0 (C1), 107.4 (C2), 104.1 (C2), 97.0 (C2), 64.7 (C1), 43.6 (C4), 40.1 (C2), 39.0 (C2), 17.6 (C1), 11.6 ppm (C4).

**Synthesis of RhBMA-Core Labeled CIS Beads.** A 1 L flask equipped with stirrer and reflux condenser was filled at 75 °C under argon with a cold monomer emulsion of 280 g deionized water, 0.40 g BDDA, 3.35 g S, 0.25 g RhBMA 3, and 0.20 g sodium dodecylsulfate (SDS). The polymerization was initiated by adding 50 mg sodium bisulfite, 200 mg sodium peroxodisulfate (SPS) and 50 mg sodium bisulfite in this sequence (RhBMA@PS seed). After 10 min, a monomer emulsion consisting of 7.0 g BDDA, 70.0 g styrene, 0.23 g SDS, 0.23 g Dowfax 2A1, 0.2 g KOH, and 90 g water was added continuously over 3 h (PS core). After 30 min 50 mg SPS was added. After additional 15 min, a monomer emulsion consisting of 3 g ALMA, 25 g EA, 0.05 g SDS, 0.15 g Dowfax 2A1, 0.2 g KOH, and 32 g water was added continuously within 60 min (PEA interlayer). After 30 min, a monomer emulsion of 100.6 g EA, 35.0 g IBMA, 4.2 g HEMA, 0.40 g SDS, 0.2 g KOH, and 160 g water was added continuously over 5 h (poly(EA-co-IBMA-co-HEMA) shell).

**Synthesis of RhBMA-Shell Labeled CIS Beads.** A 1 L flask equipped with stirrer and reflux condenser was filled at 75 °C under argon with a cold monomer emulsion of 280 g deionized water, 0.40 g BDDA, 3.60 g S, and 0.20 g SDS. The polymerization was initiated by adding 50 mg sodium bisulfite, 200 mg SPS, and 50 mg sodium bisulfite in this sequence (PS seed). After 10 min, a monomer emulsion of 7.0 g BDDA, 70.0 g S, 0.23 g SDS, 0.23 g Dowfax 2A1, 0.2 g KOH, and 90 g water was added continuously over 3 h (PS core). After 30 min, 50 mg SPS was added. After an additional 15 min, a monomer emulsion consisting of 3 g ALMA, 25 g EA, 0.05 g SDS, 0.15g Dowfax 2A1, 0.2 g KOH, and 32 g water was added continuously within 60 min (PEA interlayer). After 30 min, a monomer emulsion consisting of 100.6 g EA, 35.0 g IBMA, 4.2 g HEMA, 0.25 g RhBMA, 0.40 g SDS, 0.2 g KOH, and 160 g water was added continuously over 5 h.

**Characterization Methods.** NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 500 NMR spectrometer working at 500 MHz (<sup>1</sup>H NMR) or 75 MHz (<sup>13</sup>C NMR). NMR chemical shifts were given relative to tetramethylsilane. Transmission electron microscopy (TEM) was performed on a Zeiss EM10 at an operating voltage of 60 kV. For



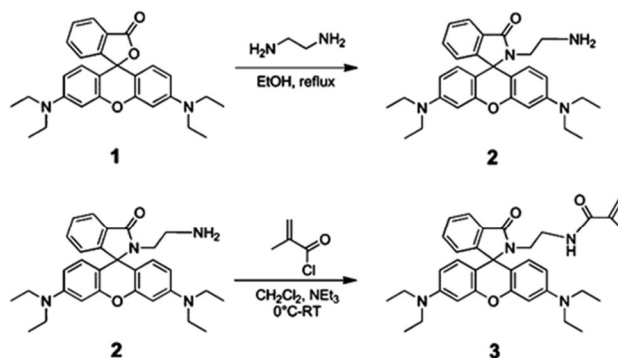
dynamic light scattering (DLS) measurements of the beads a Nanophox photon cross-correlation spectrometer (Sympatec) was used. The experiments were carried out at an angle of  $90^\circ$  at  $20^\circ\text{C}$ . Transmission spectra were measured by using a Lambda 40 UV-vis spectrophotometer (Perkin-Elmer). Reflection and fluorescence emission spectra were recorded using a USB 2000 Vis-NIR fiber spectrophotometer (Ocean Optics). For the reflection measurements a DT mini 2 deuterium/tungsten halogen lamp (Ocean Optics) was used. For recording the fluorescence emission spectra, the samples were excited by an UV lamp NU-6 W (Benda) with an excitation wavelength of 366 nm. All samples were irradiated directly on the top of the light source. For the measurement of the photoactivation process of RhBMA 3, spectra were recorded at intervals of 30 s. UV printing of the opal films was done by an industrial-type mercury lamp, UV Cube 2000 (Dr. Hoenle). The output power of the UV Cube was 1000 W. After the pattern has been placed on the top of the opal films, they were irradiated at a distance of 45 cm from the light source for 5 min. Reversible switching of the fluorescence emission of RhBMA 3 embedded in the opal films was done by irradiation with UV light (366 nm, UV hand lamp NU-6 W, Benda) followed by thermal treatment in an oven ( $130^\circ\text{C}$ ). After each cycle fluorescence emission spectra were recorded. The STED microscopy setup used for imaging was custom-built. Pulsed excitation was achieved using a high-repetition rate laser source PicoTA (PicoQuant) at a wavelength of  $\lambda = 532\text{ nm}$ , synchronized with the trigger output of the STED laser. Fluorescence inhibition at  $\lambda = 654\text{ nm}$  was accomplished by a Rainbow laser (Mobius Photonics). Beams were combined via an acousto-optical tunable filter (AOTF) (Crystal Technologies) and coupled into a microscopy stand (DMI4000B, Leica Microsystems CMS GmbH) equipped with a YANUS II laser scanner (Till Photonics) and an ACS APO, 63x/1.3 NA oil immersion lens (Leica Microsystems CMS GmbH). AOTFs enabled blanking of the lasers and allowed controlling the laser powers independently. The fluorescence returning from the microscope passed through a band-pass filter (S80/40(AHF Analysentechnik)) and was detected by a TAU-SPAD-100 (PicoQuant) avalanche photodiode. A vortex phase plate (RPC Photonics) was used in the STED beam path to introduce a donut shaped focal intensity distribution. For the measurements, glass slides were coated with poly-L-Lysin to allow adhesion of the nanoparticles, which were incubated in a second step. After washing the solution off, the slides were dried by air and sealed into a sample holder to avoid z-drifting.

**Compression Molding.** For preparation of the opal films, the latices (containing 30 wt % polymer) were coagulated in methanol, filtered, and dried. The elastomeric mass was compacted in a microextruder (micro1, DSM Research) at  $130^\circ\text{C}$ . A 5 g portion of the rubbery polymer was heated to  $130^\circ\text{C}$  between the plates of a Collin 300E laboratory press, which were covered with polyethylene terephthalate (PET) foil. Then, melt flow was induced with a pressure of 150 bar. The melt was not confined in a cavity but was allowed to flow freely sideways. After 3 min, the film was allowed to cool to room temperature. Film disks typically show 150–250  $\mu\text{m}$  thickness and a diameter of 12 cm.

## RESULTS AND DISCUSSION

For the incorporation of light- and temperature-sensitive fluorescent rhodamine B derivative locally restricted either in the core or the shell of monodisperse CIS beads, the dye had to be functionalized with a suitable polymerizable group for the intended semicontinuous emulsion polymerization. The synthetic protocol leading to the novel monomer rhodamine B methacrylamide (RhBMA) 3 is shown in Scheme 1 with rhodamine B base 1 as starting material. After introducing the ethylenediamine spacer to form amine 2<sup>55</sup> in high yields (87%), methacrylamide RhBMA 3 monomer could be obtained by further reaction with methacryloyl chloride.  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra are given in the Supporting Information as Figures S1 and S2, respectively.

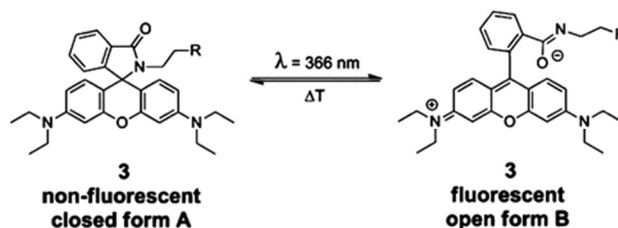
Scheme 1. Synthesis of RhBMA 3<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Synthetic route leading to novel rhodamine B methacrylamide monomer 3 (RhBMA).

Spectral properties of RhBMA 3 were studied to evaluate their applicability as fluorescent stimulus in both bare CIS beads and elastomeric opal films. Most rhodamine derivatives show an absorption maximum,  $\lambda_{\text{max}}$ , in the range of visible light. However, rhodamine spiroamides are known to exist in essentially two different forms (Scheme 2): The nonfluorescent closed form 3 A and the fluorescent open form 3 B.<sup>56,57</sup>

Scheme 2. Thermo- and Photoresponsiveness of RhBMA 3<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Light- and temperature-sensitive rhodamine B methacrylamide 3 (RhBMA) in its nonfluorescent closed spiroamide form A and its fluorescent zwitterionic open form B.

First, spectroscopic characteristics were examined by measuring the maximum absorption ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) and fluorescence emission ( $\lambda_{\text{em}}$ ) of RhBMA 3 in methylene chloride. Supporting Information Figure S3 shows the absorption and fluorescence emission spectrum before and after photoactivation of compound 3 at  $\lambda_{\text{act}} = 366\text{ nm}$ .

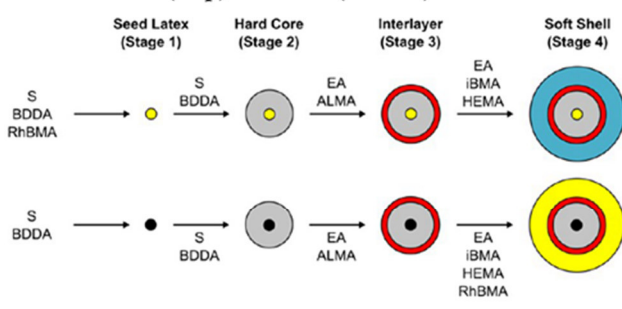
It turned out that RhBMA 3 had no absorption in its closed form A in the visible range and is nonfluorescent before irradiation. After irradiation with an UV lamp (6 W,  $\lambda = 366\text{ nm}$ ) for approximately 10 min, the open RhBMA 3 form B could be obtained changing the solution to pink. The corresponding absorption spectrum was recorded and is shown in Supporting Information Figure S3. RhBMA 3 B showed an absorption peak at  $\lambda_{\text{abs}} = 555\text{ nm}$  and an emission peak at  $\lambda_{\text{em}} = 585\text{ nm}$ . Notably, refluxing a solution of photoactivated RhBMA 3 in toluene (approximately at  $110^\circ\text{C}$ ) led to a total fluorescence disappearance after approximately 30 s due to the formation of the nonfluorescent closed form A of RhBMA 3 making this compound to a suitable light- and temperature-responsive switch. On the basis of the reversible photoactivation studies of the novel RhBMA monomer 3 providing an intensive emission after irradiation, it seemed feasible to incorporate the temperature- and fluorescent stimuli-



responsive monomer into the core or the shell of CIS particles for the intended elastomeric opal film formation, which will be discussed in the following. For potential application as data storage materials, one has to ensure that the dye is locally restricted.

Semicontinuous stepwise emulsion polymerization was applied for the controlled build-up of CIS bead architectures with the fluorescent dye-labeled monomer RhBMA 3 exclusively embedded either in the core or the shell of the beads. The procedure is given in Scheme 3 starting from the

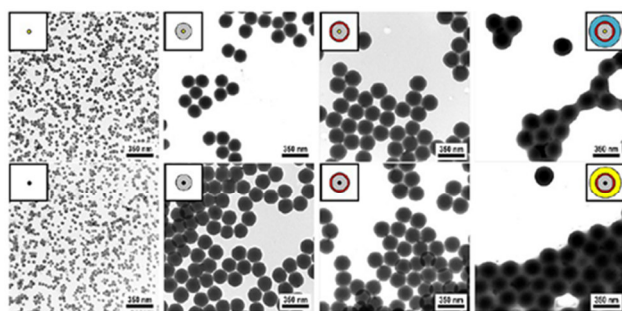
**Scheme 3. Synthesis of the CIS Beads with Fluorescent Dye-Labeled Cores (Top) or Shells (Bottom)**



synthesis of cross-linked polystyrene (PS) seeds in stage 1 followed by the addition of styrene (S), cross-linking with 10 wt % of butanediol diacrylate (BDDA) to obtain nondeformable hard beads in stage 2. In stage 3, the poly(ethyl acrylate-co-allyl methacrylate) interlayer was formed followed by adding a mixture of monomers, i.e., ethyl acrylate (EA), *iso*-butyl methacrylate (IBMA), and hydroxyethyl methacrylate (HEMA) to obtain finally the film-forming soft shell (stage 4). For the incorporation of RhBMA 3 either in the core or the shell monomer 3 was added in stage 1 or 4, respectively.

We took advantage of the soft shell to generate the rubbery matrix with the intrinsic capability for subsequent thermal or UV-supported cross-linking reaction. This feature enables one to observe not only the 111 lattice distance changes—and hence an optical response by applying slight strains—but also the appearance of new reflections caused by the 200 plane of the colloidal crystal by strains up to 90% as described in the following.

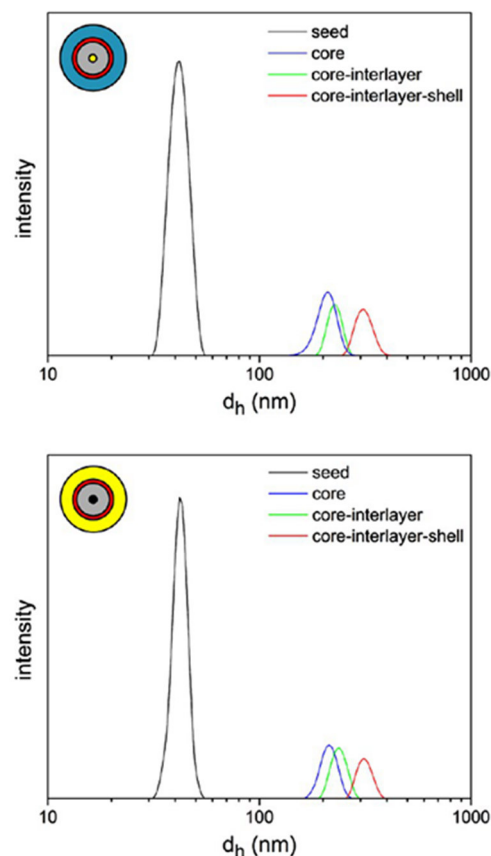
TEM images are shown in Figure 1 for every described step of the CIS bead synthesis proving that monodisperse seeds (stage 1), core particles (stage 2), core–interlayer particles



**Figure 1.** TEM images of CIS beads with fluorescent dye-labeled cores (top) or shells (bottom). The particles were drop-casted on carbon-coated copper grids from their diluted water dispersion. Scale bars correspond to 350 nm.

(stage 3), and finally hard core–soft shell particles (stage 4) could be obtained by applied synthetic protocols. After generation of the soft outer shell in stage 4, TEM images obviously revealed that particles tended to film formation during the sample preparation for TEM measurements.

As a further proof for the successful stepwise CIS bead syntheses, dispersions of the CIS beads were additionally investigated by using dynamic light scattering (DLS). Successively increasing hydrodynamic radii could be obtained after every step of the emulsion polymerization as shown in Figure 2.



**Figure 2.** DLS investigations of the RhBMA-core-labeled beads (top) and RhBMA-shell-labeled beads (bottom) to determine the hydrodynamic radii after each step of the emulsion polymerization.

The average diameter of latex beads after every synthetic step obtained by TEM investigations ( $d_{\text{TEM}}$ ) were compared with results of hydrodynamic diameters ( $d_{\text{DLS}}$ ) obtained by DLS measurements. All results are summarized in Table 1 and were in excellent agreement with expectations.

Spectral characteristics of RhBMA 3 incorporated into the beads' interior were studied by recording absorption and fluorescence emission spectra of the dye-labeled seed latex. Supporting Information Figure S4 shows the absorption and emission spectra for RhBMA-labeled PS seeds (stage 1). Comparison of spectra from Supporting Information Figure S3 revealed that copolymerization of RhBMA 3 monomer with styrene did not significantly change the absorption and emission peaks of covalently bonded and polymer surrounded fluorescent compound. It also indicated the presence of the fluorescent open form B of the dye.

**Table 1.** Comparison of Average Bead Diameters Obtained by TEM and DLS Measurements

sample	$d_{\text{TEM}}$ (nm)	$d_{\text{DLS}}$ (nm)
RhBMA@core		
seed	39 ± 6	42 ± 4
core	182 ± 5	202 ± 9
core-interlayer	208 ± 9	231 ± 13
CIS	250 ± 8	303 ± 19
RhBMA@shell		
seed	40 ± 4	42 ± 3
core	190 ± 6	213 ± 15
core-interlayer	212 ± 9	238 ± 13
CIS	254 ± 10	312 ± 25

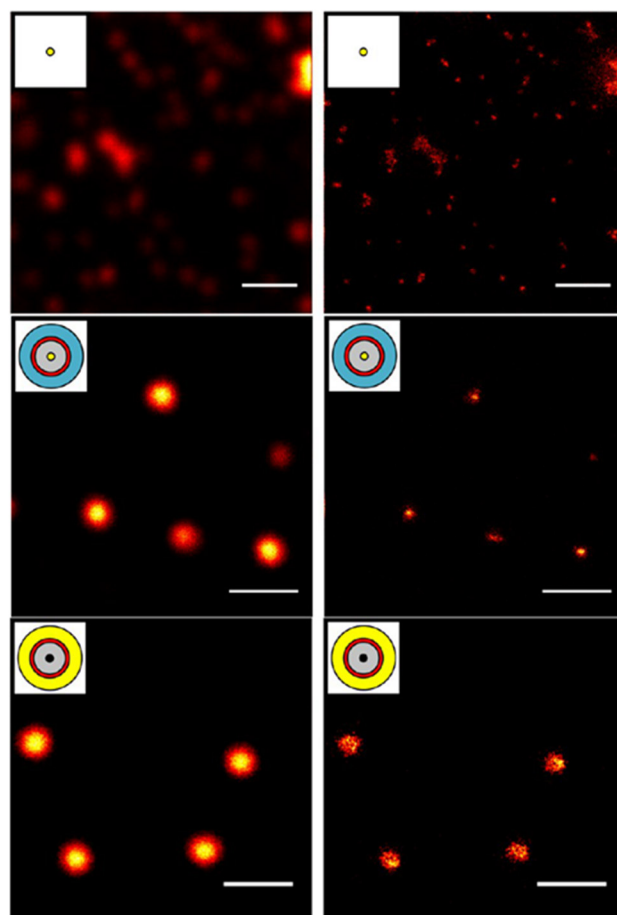
As light was not excluded during the synthesis, transformation of RhBMA 3 from its closed A form to its fluorescent open form B during the emulsion polymerization process was accompanied by a change of color from pale yellow of a freshly prepared emulsion of RhBMA and styrene in water to pink at the end of the reaction. With respect to practical applications, we now turn to the important local restriction of RhBMA 3 by using suitable spectroscopic methods.

Confocal laser scanning microscopy (CLSM) and stimulated emission depletion (STED) microscopy are powerful non-invasive techniques for imaging nanostructures and colloids.<sup>58–60</sup> The latter method has the great advantage not to be hampered by the diffraction resolution barrier. In the case of herein investigated CIS beads both methods have been applied and directly compared (Figure 3).

As the observed RhBMA-labeled core beads had a determined size of 40 nm, it was not possible to resolve them with diffraction limited optical microscopy (Figure 3, top). Providing subdiffraction resolution, STED microscopy showed the single particles in their size of 40 nm and was able to resolve bead clusters. However, CIS beads with the same fluorescent cores appeared of 200 nm size in CLSM, but STED microscopy evidenced that RhBMA 3 was exclusively locally restricted in the core (Figure 3, middle). Hence, STED microscopy is a feasible method to distinguish if RhBMA 3 was either located in the core or the shell of the beads. In the case of RhBMA-labeled beads with the dye in the shell both microscopic methods were suitable for determining the presence of RhBMA (Figure 3, bottom).

On the basis of these observations, it could be verified that by applied controlled conditions in the stepwise emulsion polymerization, it was possible to exclusively incorporate the RhBMA 3 either into the core or the shell of monodisperse CIS beads. For the intended applications as optical data storage or laser action material, the CIS beads with the dye incorporated in the core were of particular interest. Thus, we focused our investigations of the optical characteristics on the core-labeled materials embedded into large-scaled elastomeric opal films in the following.

Basic preparation technologies leading to elastomeric opal films based on soft shell/hard core beads were developed in the past decade in our laboratories.<sup>48–50</sup> A combination of compression, extrusion, and rolling steps led to easily scalable highly ordered films. Recently, these techniques have been further optimized, while the mechanism of shear-induced assembly is still under investigation and part of our ongoing work. By this technique, large-area elastomeric opal films could be produced that reflected angle dependent iridescent colors

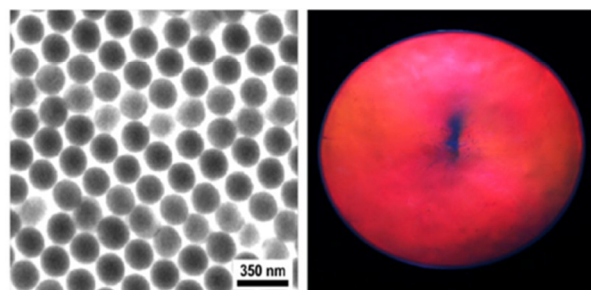
**Figure 3.** Comparison of CLS and STED microscopy images of RhBMA-labeled PS seed latex (top) and CIS beads with RhBMA incorporated in the core (center) or shell (bottom). Scale bars correspond to 1  $\mu\text{m}$ .

due to Bragg reflection from the lattice. On the basis of their elastomeric feature, these films changed reflection colors upon deformation. The preparation and the Bragg optics of the opal films as well as the mechanochromic behavior due to the lattice deformation under strain have been published before.<sup>36,61–63</sup> These highly functional elastomeric opal films are of great interest due to their mechanooptical properties suitable as, e.g., deformation sensors. Embedding a locally restricted fluorescent dye into these herein described large-scaled elastomeric opal films can be expected to enhance the field of potential optical applications or revealing novel fundamental insights into colloidal crystallization of the beads by using suitable detection methods. Therefore, the preparation and the optical and mechanooptical performance of opal films of the as-prepared RhBMA-labeled CIS beads will be discussed in the following.

Elastomeric film disks were prepared from RhBMA-labeled CIS beads consisting of a rigid core and a soft, elastomeric shell. A full description of the process, which consisted of a combination of coagulation, extrusion, and uniaxial compression processes yielding disks of elastomeric opal films is given in the Experimental Section. During the uniaxial compression at elevated temperature, shells merged into a continuous molten matrix and the cores arranged themselves in the parabolic shear field of the flowing melt in hexagonal layers. In this process beads were continuously deposited along the plates, forming



crystalline layers of the 111 plane resulting in a precise fcc arrangement of hard PS cores in soft poly(ethyl acrylate) (PEA) matrix. Hence, 111 planes of the fcc lattice were parallel aligned to prepared film surfaces. This could be evidenced by ultrathin cross sections of corresponding film samples by using TEM (Figure 4, left).

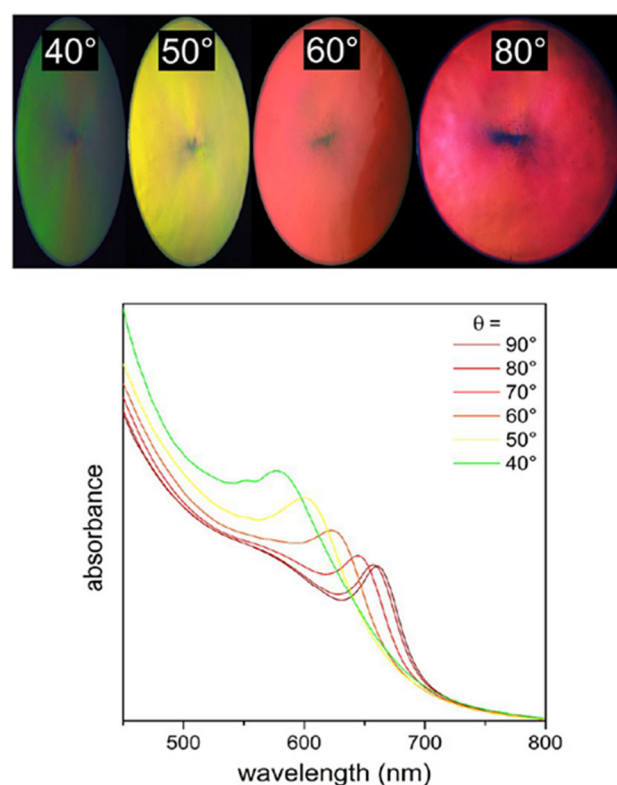


**Figure 4.** TEM image of an ultrathin section of a prepared elastomeric opal film showing the hexagonally ordered 111 plane (left) and a photograph of the film disk (12 cm diameter) showing the strong red reflection color (right).

Hexagonally arranged PS cores (gray) embedded in a PEA matrix (white) were clearly visible. The final samples produced here were disks with low refractive index contrast ( $\Delta n \approx 0.12$ ) elastomeric opal films with a diameter of 12 cm and a thickness of around 200  $\mu\text{m}$  showing a strong red reflection color (Figure 4, right). No obvious effect of the dye absorption was observed, since the dye is present in its closed form after processing at elevated temperature. As demonstrated in the photograph, very homogeneous samples could be prepared by the melt flow technique. Only in the middle of the film remained a slight defect, since nondirectional flow during compression molding predominates in this region.

The crystalline order and optical performance of the elastomeric opal films as well as the mechanooptical properties were characterized and ascertained by UV/vis spectroscopy in addition to previous TEM investigations. While reflectivity spectra implied opaline order within the optical depth of the samples, typically given below 20  $\mu\text{m}$ , a better indication of bulk order was given by the optical transmission spectra. The UV/vis spectrum of the prepared film of Figure 4 was therefore measured in transmission mode (Figure 5).

The maximum absorbance was determined at  $\lambda = 660 \text{ nm}$  (stop band), corresponding to the resonant wavelength of a bulk-arranged array of scatterers, indicating selective backward scattering of red light by the 111 planes of the lattice. In agreement with the TEM images precisely parallel to the samples' surface (Figure 4, left), the transmission spectrum confirmed the excellent organization of monodisperse beads in the opal film. In addition, angle-dependent transmission measurements were carried out to characterize the 3D arrangement. Transmission spectra were recorded for incident angles  $\theta$  of 90–40° (Figure 5). Shifting of Bragg peak wavelengths were obvious due to the  $\theta$  dependency of the lattice resonance, which can be described by Bragg's law. To a first approximation, it is expected that the Bragg wavelength ( $\lambda_{111}$ ) varies as a function of angle  $\theta$ . Well-defined distinct opaline resonances have been evidenced for all angles of incidence, which additionally indicated a remarkable high 3D ordering. As a result, these films showed significant visual reflection colors, which were also dependent on the angle of



**Figure 5.** UV/vis transmission spectra of the elastomeric opal film at different incident angles  $\theta$ .

view (Figure 5, top). At  $\theta = 90^\circ$  films appeared dark red (similar to Figure 4, right) with little variation at  $\theta = 80^\circ$ . However, the disc reflected also orange ( $\theta = 60^\circ$ ), yellow ( $\theta = 50^\circ$ ), and green ( $\theta = 40^\circ$ ) at smaller angles, respectively. In order to evaluate the mechanochromic behavior of the elastomeric opal film for sensor applications, transmission spectra as a function of strain  $\epsilon$  at normal irradiation ( $\theta = 90^\circ$ ) were measured. Therefore, a 1 cm strip of the film was uniformly stretched with a custom-made micrometer-controlled sample holder while the optical properties were simultaneously measured (Figure 6).

Shifting of the 111 plane stop band was clearly visible in transmission spectra, as the strain was increased from 0% to 10%, and to 20%. This curves featured a Bragg peak due to selective backward scattering from the 111 plane of the fcc lattice which shifted under increasing strain to shorter wavelengths while the maximum absorbance decreased slightly. The blue shift of the apparent color upon film elongation can be explained by decreasing the spacing of the 111 plane. Notably, a second effect which could be observed at strains higher than  $\epsilon > 30\%$  was that Bragg peaks caused by the 111 plane vanished, while a new peak at  $\lambda = 560 \text{ nm}$  could be observed with increasing intensity commensurately with increasing strain (ranging from 30% to 90%); its origin was investigated by using atomic force microscopy and has been addressed elsewhere<sup>36</sup> but here we directly observed this interesting behavior spectroscopically for the first time. Hexagons of the 111 planes were able to arrange under strain to squares of the 200 planes. At a strain of approximately  $\epsilon = 40\%$ , a controlled conversion from 111 into 200 planes took place, hence playing the major role in Bragg diffraction. This effect was additionally visualized in Figure 6 where the

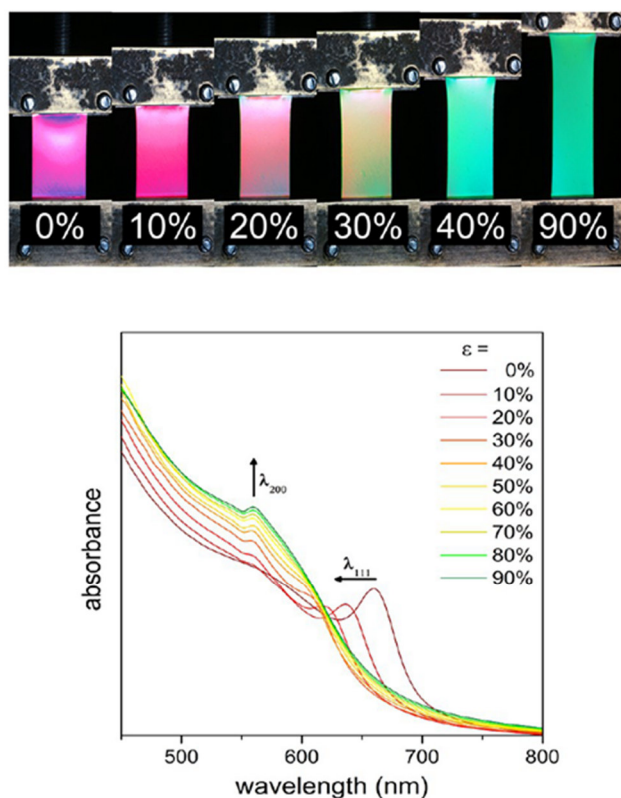


Figure 6. UV/vis transmission spectra of the elastomeric opal film at different strains  $\varepsilon$ .

reflection colors of the elastomeric opal film under strains up to 90% are shown. Films appeared dark red without any strain with only little color changes at strains up to 20%. When the film was elongated more than  $\varepsilon = 40\%$  reflection colors became somewhat less intense but did not disappear with color changes ranging from yellow to green. During elongation a new peak appeared at  $\lambda_{200} = 560$  nm (Figure 6) caused by the mentioned lattice reorganization. Therefore, the films underwent transitions from an ordered 111 to a disordered state followed by reorganization to an ordered 200 state by applying appropriate strains. By taking advantage of the fully reversible mechanochromic behavior of herein prepared elastomeric opal films caused by the rubbery matrix, remarkable larger strains compared to previous reported materials up to 90% could be applied. However, small strains (below  $\varepsilon = 40\%$ ) should already suffice in practice, as deformation sensors need switching from dark to light at a constant wavelength. As demonstrated in Figure 6 applied strains of only a few percent already caused a blue shift of the reflected color.

The photoresponse and fluorescence of prepared RhBMA-labeled elastomeric opal films were studied to gain insights into photochromic behavior, optical emission, and reflection properties. However, fluorescence properties are strongly dependent on the area where the dye is located, and it has been widely accepted that fluorescence is strongly pronounced by surrounding polymers.<sup>64</sup> In addition, fluorescence emission of dyes incorporated in colloidal crystals can be influenced by the stop band of the material. When this phenomenon occurs, a reduction of emission intensity in the energy range of the stop band is observed.<sup>11,65</sup> This feature is very important because it emphasizes the possible combination for optical and

mechano-optical properties of the elastomeric opal films by light- and temperature-induced response which is an intrinsic capability of the rhodamine spiroamides embedded in the opal films are discussed in the following. After clarifying the feasibility, the velocity, and reversibility of light- and temperature-induced transition of RhBMA 3 locally restricted in the core of the beads, the interaction with the 3D opal structure was investigated.

The photochromic behavior of RhBMA-labeled opal films was studied after irradiation with UV light with an industrial-type mercury lamp (1000 W, 5 min irradiation). To create images on this substrate a pattern was applied to cover parts of the film. After UV excitation ( $\lambda_{\text{exc}} = 366$  nm, Figure 7, right), the resulting logo of the recorded pattern became visible.

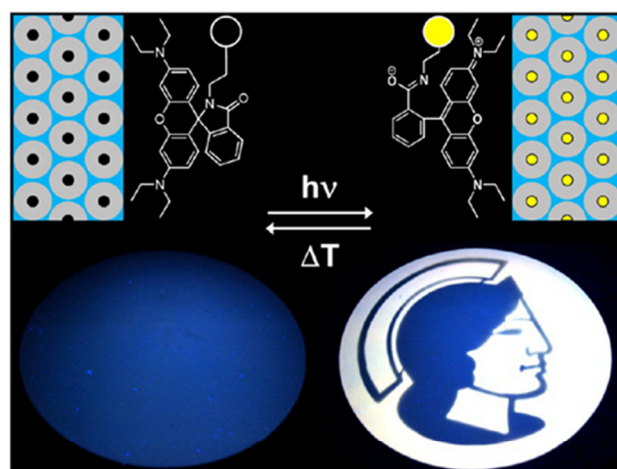


Figure 7. Optical images of a patterned elastomeric opal film after activation of RhBMA-labeled beads (right) and temperature-induced reversible erasing (left).

The pattern obtained revealed two different colors: The irradiated region of the uncovered parts showing a strong yellow fluorescence emission and nonirradiated regions appearing blue. This observation indicated that light-induced ring-opening reaction of RhBMA 3 A occurred immediately. Of course, similar patterning results could be obtained by using a fluorescent polymer film, but this experiment unambiguously proves responsibility and feasibility of the dye-core-labeled beads as a whole. Recently, Furumi et al. impressively described the photochromic behavior of colloidal crystals of an embedded fluorescent dye.<sup>52</sup> However, this dye was not locally restricted or covalently attached offering the possibility for migration.

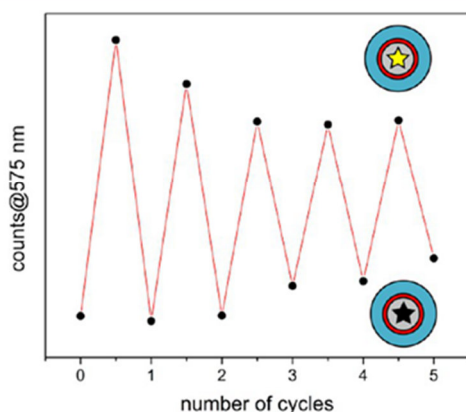
The temperature responsiveness of the activated opal film was investigated by heating the film in an oven at 130 °C for 5 min. As can be drawn from image in Figure 7 (left), thermal treatment led to the initial dark state of the film. For this reason, complete reversibility of light- and temperature-induced transition of open and closed form of RhBMA 3 embedded inside the opal could be assumed. One essential requirement for usability as a 3D rewritable optical data storage device is an excellent order of CIS beads that can be individually addressed by UV light. Therefore, optical properties—which reflect the quality of order—of the elastomeric opal films were investigated in the following.

To obtain a practical application point of view, the photoactivation kinetics was investigated: A piece of an opal



film was placed on top of a UV lamp (6 W at  $\lambda = 366$  nm) and irradiated with UV light at room temperature followed by recording the fluorescence emission spectra at different irradiation times. The observed changes in the emission spectra are shown in the Supporting Information Figure S5. The expected emission increased significantly with increasing irradiation time.

In order to demonstrate the reversible stimulation of the fluorescence from off to on and back several times, repeated cycles of UV irradiation ( $\lambda_{\text{act}} = 366$  nm, 5 min) and thermal treatment ( $T = 130$  °C, 5 min) in ambient air was spectroscopically followed by recording fluorescence emission spectra (Figure 8).

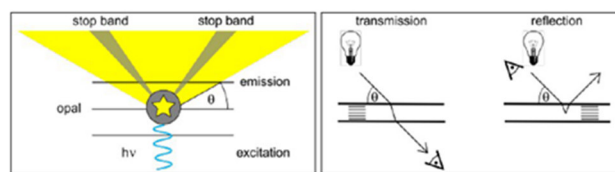


**Figure 8.** Repeated photo-activation and thermal deactivation cycles of RhBMA-labeled elastomeric polymer film calculated from the intensity of recorded fluorescence emission spectra.

After irradiation, the film turned pink and an emission band centered at 575 nm was observed. Upon thermal treatment, the emission band in the visible region almost completely disappeared which indicated that the photochromic process was reversible. Several ring-opening and closing cycles of incorporated RhBMA 3 were possible. Rhodamine B derivatives are known to be robust under a variety of reaction conditions.<sup>66–68</sup> After the second activation–deactivation cycle or prolonged irradiation with UV light, an increasing emission in the off state could be observed maybe due to possible side reactions with e.g. BDDA in the particle core hindering the ring closing reaction of RhBMA 3. This behavior may be also explained by a retarded RhBMA mobility caused by attachment to a polymer backbone.

Elastomeric opal films showed a distinct Bragg resonance caused by the stop band of the 111 plane and a shift of the 111 plane stop band for different angles of incidence was clearly visible in transmission spectra. Therefore, the 111 lattice planes can be thought as Bragg mirrors for the fluorescence emission inside the opal preventing part of the light from leaving the crystal as schematically demonstrated in Figure 9 (left).

Fluorescence suppression and the angle-dependence of dye-doped opals were reported by several groups and for different configurations.<sup>65,69,70</sup> In general, the presence of fluorescent dyes physisorbed or chemically attached at a particle surface and hence not affected by the 3D structure made it difficult to evaluate the full effect of the stop band on the fluorescence emission. On the other hand, an opaline structure with the stop band at the emission frequency of the dye and furthermore a

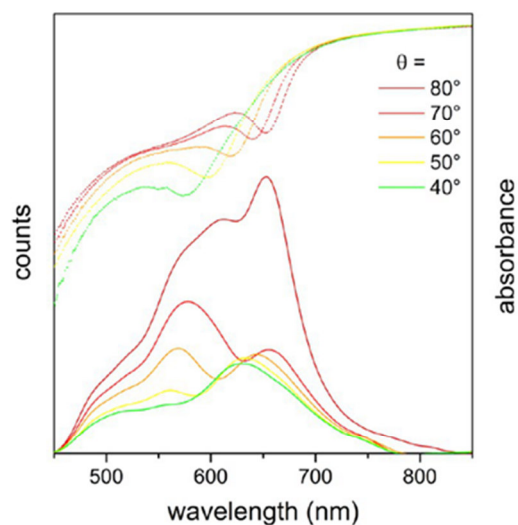


**Figure 9.** Illustration for the angle-dependent fluorescence suppression by the opal structure acting as a Bragg mirror (left) and different measurement configurations (right).

local restriction of the emitter in the core of CIS beads should reveal a more significant effect.

In order to demonstrate this behavior experimentally, reflection measurements were carried out for different incident and collection angles of an UV-activated opal film as schematically shown in Figure 9 (right). In Supporting Information Figure S6 fluorescence emission and reflection spectra of RhBMA-labeled opal films at an angle of  $\theta = 90^\circ$  are given.

Since the dye was introduced in an opal for which Bragg reflection occurred at wavelengths near the emission spectrum, two cases have to be considered: the fluorescence emission spectrum, when only the dye was excited (green), and the reflection spectrum of the opal, when the incident light was Bragg reflected (red). For this case, two spectra corresponding to three different optical effects are shown in Figure 10.



**Figure 10.** Angle-dependent superimposed spectra of fluorescence emission and reflection (straight line) and transmission spectra (dotted line) of RhBMA-labeled opal films.

The superimposed spectra of fluorescence emission and reflection (solid line) and the optical transmission spectra of the bare opal film (dotted line) were recorded for different angles of incidence. When the light collection axis orientation was varied to smaller angles, the position of the reflection spectrum was slightly shifted in the direction of the emission spectrum. The overall decrease in intensity resulted in the simultaneous increase of the incident angle. When the collection as well as the incident angle was increased to the same side (as shown in Figure 9, right), every wavelength had indeed an angle for which Bragg's law did hold, but reflected light could not be collected by the detector. Consequently, the

reflection peak shifted only slightly and the spectrum was broadened. In contrast, the optics for the transmission measurement has been kept constant while the angle formed by the 111 planes of the sample and the optical axis was varied (Figure 9, left). In this case, a change of Bragg peak position to a shorter wavelength was clearly visible due to the angle-dependence of the resonance. For normal collection ( $\theta = 90^\circ$ ), the absorption band which occurred at 660 nm (Figure 5) was in agreement with the reflection measurements (Supporting Information Figure S6). For lower angles the wavelengths involved were lower and thus shifted more in the direction of the emission peak. In the same context, the emission band caused by RhBMA 3 decreased with the Bragg-reflected wavelength (lower transmission of the opal) for that specific configuration. This phenomenon could be interpreted as follows: Luminescence was only collected by the detector if it had been allowed to travel through the opal (not reflected by Bragg planes) and emerged in the solid angle captured by the detector. For a given geometrical configuration the emission was reflected by the 111 planes (external face of the opal) thus being unable to escape the crystal. For lower angles of the collection optics the suppression of the emission was obtained inasmuch as the emitted light was Bragg reflected and hence missing in the superimposition spectrum. For example, recorded spectra at  $40^\circ$  in Figure 10, where the fluorescence suppression could be appreciated at 575 nm, the range of Bragg peak matched the emission spectrum of the dye. This fact demonstrated the suppression of the emission caused by the photonic structure of the elastomeric opal film giving rise that herein prepared and investigated elastomeric opal films are useful candidates for various optical applications.

## CONCLUSION

We have demonstrated a convenient easy-scalable fabrication of triple-responsive, i.e., stimuable by light, temperature, or mechanical stress as external trigger, elastomeric opal films. A novel polymerizable rhodamine B derivative has been synthesized and incorporated exclusively locally restricted either in the core or the shell of monodisperse polymer beads. TEM and dynamic light scattering measurements proved the success of every synthetic step of applied semicontinuous emulsion polymerization protocols. The local restriction of the fluorescent dye was evidenced by using stimulated emission depletion microscopy and compared to results obtained by confocal laser scanning microscopy. The optical performance of these novel functional beads regarding their feasibility as photonic band gap materials was investigated by UV/vis and fluorescence spectroscopy. After extrusion and compression molding of CIS beads resulting in unambiguously homogeneous and flexible polymer opal films, excellent optical properties with distinct iridescent colors could be obtained. Reversible order-disorder transitions by applying strains up to remarkable 90% were shown for all films additionally affording fluorescence suppression by the stop band of the opal. Notably, additional fascinating optical effects caused by a transition of the 111 lattice plane to the 200 plane were investigated spectroscopically in situ. Patterned photoactivated information could be erased simply by increasing the temperature proving the entire photo- and light-responsiveness of investigated opal films. Fascinating distinct optical properties were shown by combination of UV/vis and fluorescence spectroscopy giving rise that herein prepared elastomeric opal films are expected to

be promising candidates for rewritable 3D optical data storage and tunable laser action materials.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

$^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of RhBMA 3, absorption and fluorescence emission spectra of RhBMA 3, absorption and fluorescence emission spectra of RhBMA-labeled beads, time-dependent absorption and fluorescence emission spectra, and fluorescence emission and reflection spectra of RhBMA-labeled opal films. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [m.gallei@mc.tu-darmstadt.de](mailto:m.gallei@mc.tu-darmstadt.de).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors want to thank the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE Soft Control) for financial support of this work. We thank Prof. Dr. S. W. Hell for helpful discussion and critical proofreading of this work.

## ABBREVIATIONS

ALMA, allyl methacrylate; BDDA, butanediol diacrylate; CIS, core-interlayer-shell; CLSM, confocal laser scanning microscopy; EA, ethyl acrylate; IBMA, iso-butyl methacrylate; PET, polyethylene terephthalate; RhBMA, rhodamine B methacrylamide; S, styrene; SPS, sodium peroxy disulfate; STED, stimulated emission depletion

## REFERENCES

- (1) Li, F.; Josephson, D. P.; Stein, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 360–388.
- (2) Galisteo-López, J. F.; Ibisate, M.; Sapienza, R.; Froufe-Pérez, L. S.; Blanco, Á.; López, C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30–69.
- (3) Vutukuri, H. R.; Stiefelhagen, J.; Vissers, T.; Imhof, A.; van Blaaderen, A. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 412–416.
- (4) Gasser, U. J. *Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 203101.
- (5) Yethiraj, A. *Soft Matter* **2007**, *3*, 1099–1115.
- (6) Jenkins, M. C.; Egelhaaf, S. U. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, *136*, 65–92.
- (7) Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, Y. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693–713.
- (8) Hynninen, A. P.; Thijssen, J. H.; Vermolen, E. C.; Dijkstra, M.; van Blaaderen, A. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 202–205.
- (9) Maldovan, M.; Thomas, E. L. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 251907–3.
- (10) Rue, R. D. L. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 74–76.
- (11) Gonzalez-Urbina, L.; Baert, K.; Kolaric, B.; Perez-Moreno, J.; Clays, K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2268–2285.
- (12) John, S. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486–2489.
- (13) Yablonovitch, E. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059–2062.
- (14) Marlow, F.; Muldarisnur; Sharifi, P.; Brinkmann, R.; Mendive, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 6212–6233.
- (15) Stein, A.; Li, F.; Denny, N. R. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649–666.
- (16) Zhang, J.; Li, Y.; Zhang, X.; Yang, B. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4249–4269.
- (17) Lee, S. Y.; Gradon, L.; Janeczko, S.; Iskandar, F.; Okuyama, K. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4717–4724.
- (18) Zhao, Q.; Haines, A.; Snoswell, D.; Keplinger, C.; Kaltseis, R.; Bauer, S.; Graz, I.; Denk, R.; Spahn, P.; Hellmann, G.; Baumberg, J. J. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 101902–4.



- (19) Arsenault, A. C.; Puzzo, D. P.; Manners, I.; Ozin, G. A. *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 468–472.
- (20) Vlad, A.; Frölich, A.; Zebrowski, T.; Dutu, C. A.; Busch, K.; Melinte, S.; Wegener, M.; Huynen, I. *Adv. Funct. Mat.* **2013**, *23*, 1164–1171.
- (21) von Freymann, G.; Kitaev, V.; Lotsch, B. V.; Ozin, G. A. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2528–2554.
- (22) Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8970–8981.
- (23) Ballauff, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 220–234.
- (24) Ballauff, M.; Lu, Y. *Polymer* **2007**, *48*, 1815–1823.
- (25) Chen, T.; Ferris, R.; Zhang, J.; Ducker, R.; Zauscher, S. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 94–112.
- (26) Shanmuganathan, K.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J.; Weder, C. *Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 165–174.
- (27) Kumpfer, J. R.; Rowan, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12866–12874.
- (28) Kingsbury, C. M.; May, P. A.; Davis, D. A.; White, S. R.; Moore, J. S.; Sottos, N. R. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8381–8388.
- (29) Caruso, M. M.; Davis, D. A.; Shen, Q.; Odom, S. A.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5755–5798.
- (30) Davis, D. A.; Hamilton, A.; Yang, J.; Cremer, L. D.; Van Gough, D.; Potisek, S. L.; Ong, M. T.; Braun, P. V.; Martinez, T. J.; White, S. R.; Moore, J. S.; Sottos, N. R. *Nature* **2009**, *459*, 68–72.
- (31) Ge, J.; Yin, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 1492–522.
- (32) Duan, L.; You, B.; Zhou, S.; Wu, L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 687–692.
- (33) Shen, Z.; Yang, Y.; Lu, F.; Bao, B.; You, B.; Shi, L. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *389*, 77–84.
- (34) Jiang, H.; Zhu, Y.; Chen, C.; Shen, J.; Bao, H.; Peng, L.; Yang, X.; Li, C. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1051–1056.
- (35) Asher, S. A.; Holtz, J.; Liu, L.; Wu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4997–4998.
- (36) Viel, B.; Ruhl, T.; Hellmann, G. P. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5673–5679.
- (37) Fudouzi, H.; Sawada, T. *Langmuir* **2006**, *22*, 1365–1368.
- (38) Siwick, B. J.; Kalinina, O.; Kumacheva, E.; Miller, R. J. D.; Noolandi, J. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5328–5334.
- (39) Gourevich, I.; Pham, H.; Jonkman, J. E. N.; Kumacheva, E. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1472–1479.
- (40) Kumacheva, E.; Kalinina, O.; Lilge, L. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 231–234.
- (41) Bertone, J. F.; Jiang, P.; Hwang, K. S.; Mittleman, D. M.; Colvin, V. L. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 301–303.
- (42) Shen, Z.; Shi, L.; You, B.; Wu, L.; Zhao, D. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8069–8075.
- (43) Finlayson, C. E.; Spahn, P.; Snoswell, D. R.; Yates, G.; Kontogeorgos, A.; Haines, A. I.; Hellmann, G. P.; Baumberg, J. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1540–4.
- (44) Spahn, P.; Finlayson, C. E.; Etah, W. M.; Snoswell, D. R. E.; Baumberg, J. J.; Hellmann, G. P. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8893–8897.
- (45) Kanai, T.; Sawada, T. *Langmuir* **2009**, *25*, 13315–13317.
- (46) Butler, S.; Harrowell, P. J. *Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4653–4671.
- (47) Ackerson, B.; Pusey, P. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 1033–1036.
- (48) Ruhl, T.; Hellmann, G. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3502–3505.
- (49) Pursiainen, O. L. J.; Baumberg, J. J.; Winkler, H.; Viel, B.; Spahn, P.; Ruhl, T. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1484–1487.
- (50) Ruhl, T.; Spahn, P.; Hellmann, G. P. *Polymer* **2003**, *44*, 7625–7634.
- (51) Pursiainen, O. L. J.; Baumberg, J. J.; Winkler, H.; Viel, B.; Spahn, P.; Ruhl, T. *Opt. Express* **2007**, *15*, 9553–9561.
- (52) Furumi, S.; Kanai, T.; Sawada, T. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3815–3820.
- (53) Furumi, S. *Nanoscale* **2012**, *4*, 5564–5571.
- (54) Zhang, C.; Zhou, H. P.; Liao, L. Y.; Feng, W.; Sun, W.; Li, Z. X.; Xu, C. H.; Fang, C. J.; Sun, L. D.; Zhang, Y. W.; Yan, C. H. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 633–637.
- (55) Soh, J. H.; Swamy, K. M. K.; Kim, S. K.; Kim, S.; Lee, S.-H.; Yoon, J. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5966–5969.
- (56) Knauer, K.-H.; Gleiter, R. *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 116–117.
- (57) Belov, V. N.; Bossi, M. L.; Fölling, J.; Boyarskiy, V. P.; Hell, S. W. *Chem.—Eur. J.* **2009**, *15*, 10762–10776.
- (58) Harke, B.; Ullal, C. K.; Keller, J.; Hell, S. W. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1309–1313.
- (59) Grotjohann, T.; Testa, I.; Leutenegger, M.; Bock, H.; Urban, N. T.; Lavoie-Cardinal, F.; Willig, K. I.; Eggeling, C.; Jakobs, S.; Hell, S. W. *Nature* **2011**, *478*, 204–208.
- (60) Yoon, J.; Lee, W.; Thomas, E. L. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2691–2694.
- (61) Ruhl, T.; Spahn, P.; Winkler, H.; Hellmann, G. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1385–1393.
- (62) Pursiainen, O. L. J.; Baumberg, J. J.; Ryan, K.; Bauer, J.; Winkler, H.; Viel, B.; Ruhl, T. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 101902.
- (63) Haines, A. I.; Finlayson, C. E.; Snoswell, D. R.; Spahn, P.; Hellmann, G. P.; Baumberg, J. J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, OP305–308.
- (64) Shundo, A.; Okada, Y.; Ito, F.; Tanaka, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 329–335.
- (65) López, C.; Blanco, A.; Míguez, H.; Meseguer, F. *Opt. Mater.* **1999**, *13*, 187–192.
- (66) Birtalan, E.; Rudat, B.; Kölmel, D. K.; Fritz, D.; Vollrath, S. B. L.; Schepers, U.; Bräse, S. *Biopolymers* **2011**, *96*, 694–701.
- (67) Fukaminato, T.; Tateyama, E.; Tamaoki, N. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10874–10876.
- (68) Montenegro, H.; Di Paolo, M.; Capdevila, D.; Aramendia, P. F.; Bossi, M. L. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 1081–1086.
- (69) Bogomolov, V. N.; Gaponenko, S. V.; Germanenko, I. N.; Kapitonov, A. M.; Petrov, E. P.; Gaponenko, N. V.; Prokofiev, A. V.; Ponyavina, A. N.; Silvanovich, N. I.; Samoilovich, S. M. *Phys. Rev. E Stat Phys. Plasmas Fluids Relat. Interdiscip. Topics* **1997**, *55*, 7619–7625.
- (70) Yamasaki, T.; Tsutsui, T. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1957–1959.

---

## 7.2. Organisch-anorganische Hybride und inverse Opale

In diesem Kapitel werden verschiedene Synthesestrategien zu anorganischen und hybriden submikroskopischen Partikeln ausführlich beschrieben und diskutiert. Es war das Ziel, die zuvor entwickelte Strategie zur Herstellung von Stimuli-responsiven Opalfilmen auf CIS-Partikel zu übertragen, deren Kerne durch anorganische Materialien ersetzt werden. Der Schwerpunkt lag deshalb zunächst auf der Synthese von potentiell schaltbaren funktionalen CIS-Partikeln aus harten SiO<sub>2</sub>-Kernen und aufschmelzbaren (Meth-)Acrylat-Schalen, die in der Schmelze zu hybriden Opalfilmen verarbeitet werden können. Ein weiteres Ziel war die Umwandlung der hybriden Opalfilme in schaltbare polymere Inversopale mit verbesserten optischen Eigenschaften. Neben den generellen Herstellungsprotokollen und der Charakterisierung der Filme wird das optische Ansprechverhalten dieser neuartigen Opalfilme hinsichtlich mechanischer Belastung, Lösungsmittel und Temperatur sowie deren Potential als optische Schalter und Sensoren ausführlich diskutiert. Die partikelbasierten Hybridmaterialien wurden in dieser Arbeit jedoch weit über die Opalfilme hinaus erweitert. So konnten auch hybride Himbeerpartikel sowie anorganische Hohlkugeln, Inversopale und makroporöse Schichten für hydrophobe Oberflächen, Lithiumionenelemente und gehärtete Membranen entwickelt werden.

### 7.2.1. Vinylphenylglycidylether-basierte kolloidale Architekturen: Funktionelle Vernetzungsreagenzien, hybride himbeerartige Partikel und intelligente hydrophobe Oberflächen

Im folgenden Abschnitt wird die erstmalige Synthese von reaktiven Epoxy-funktionalisierten Polymerpartikeln auf der Basis des VPGE-Monomers beschrieben. Hierfür wurden neuartige CS-Partikel aus vernetzten Poly(styrol-co-butylacrylat) (P(S-co-BA))-Kernen und einer Poly(butylacrylat-co-vinylphenylglycidylether) (P(BA-co-VPGE))-Schale mit einer stufenweisen Saatemulsionspolymerisation synthetisiert. Zum Erfolg der Synthese trug die Verwendung eines Puffersystems bei, das dafür sorgte, dass die Epoxygruppen des VPGE-Monomers die Emulsionspolymerisation ohne signifikante Ringöffnungsreaktionen überdauerten. Der kontrollierte und stufenweise Aufbau der CS-Partikelarchitektur konnte sowohl durch TEM-Untersuchungen als auch mit DLS-Messungen nachgewiesen werden. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Quantifizierung der reaktiven Epoxygruppen, die für eine nachträgliche Vernetzungsreaktion und die Immobilisierung von Amin-funktionalisierten Silica-Partikeln eingesetzt werden sollten. Die Menge an zugänglichen Epoxygruppen auf der Oberfläche der Partikel wurde mit einem eigens dafür entwickelten spektroskopischen Verfahren quantifiziert. Hierfür wurden die Partikel in ethanolischer Dispersion mit dem Preussmann-Reagenz 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin (NBP) umgesetzt. Durch die effiziente Ringöffnungsreaktion des NBP mit den oberflächengebundenen Epoxyeinheiten färbten sich die Dispersionen intensiv purpurfarben. Durch ein anschließendes Dispergieren der Partikel in isorefraktivem Anisol gelang es, die Partikelstreuung vollständig zu unterdrücken, was die Quantifizierung der Epoxyfunktionalitäten mit der UV/Vis-Transmissionsspektroskopie ermöglichte. Die UV/Vis-Messungen ergaben eine Belegung der Partikeloberfläche mit 5.3 reaktiven Epoxyeinheiten pro nm<sup>2</sup>, was sehr gut mit den theoretischen Erwartungen übereinstimmte. Um die Zugänglichkeit der oberflächengebundenen Epoxygruppen für eine nachträgliche Vernetzungsreaktion zu belegen, wurde die Ringöffnungsreaktion mit dem handelsüblichen Vernetzungsreagenz 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin, IPDA) mit der DSC studiert. Die DSC-Messungen bewiesen die schnelle und effiziente exotherme Ringöffnungsreaktion der PVPGE-haltigen Partikel mit IPDA. Im nächsten Schritt wurden die reaktiven Partikel mit Amin-haltigen Silica-Partikeln funktionalisiert, um himbeerartige Partikelarchitekturen zu erzeugen. Die erfolgreiche Anbindung der Silica-Partikel an die Partikeloberfläche konnte sowohl mit TEM- als auch mit REM-Untersuchungen nachgewiesen werden. Mit diesen organisch-anorganisch hybriden Himbeerpartikeln konnten durch Trocknen ihrer Dispersionen Oberflächenschichten erzeugt werden, die durch Plasmabehandlung und nachfolgender Silanisierung mit einer hydrophoben Deckschicht versehen wurden. In Kontaktwinkelmessungen erwiesen sich diese Schichten als hydrophobe Oberflächen. Die hydrophoben Eigenschaften konnten eindeutig auf die Nano-/Mikrostruktur der hybriden Himbeerpartikel zurückgeführt werden. Diese Arbeit belegte das Potential des neuartigen bifunktionellen VPGE für die Synthese reaktiver Polymerpartikel mit der Emulsionspolymerisation,



---

die leicht mit einer breiten Palette anderer Vinylmonomere kombiniert werden kann. Die hochreaktiven Epoxy-funktionalisierten Polymerpartikel erwiesen sich außerdem als vielversprechende Kandidaten für die Synthese hybrider Partikelsysteme. Der Einbau von reaktiven Epoxygruppen könnte sich zukünftig auch für die nachträgliche Vernetzung von elastomeren Opalfilmen sowie für deren Anwendung in der chemischen Sensorik bewähren.


Cite this: *RSC Adv.*, 2014, 4, 41348

Received 8th August 2014  
Accepted 27th August 2014

DOI: 10.1039/c4ra08382b

www.rsc.org/advances

# Vinylphenylglycidyl ether-based colloidal architectures: high-functionality crosslinking reagents, hybrid raspberry-type particles and smart hydrophobic surfaces†

S. Mehlhase,<sup>‡a</sup> C. G. Schäfer,<sup>‡a</sup> J. Morsbach,<sup>b</sup> L. Schmidt,<sup>a</sup> R. Klein,<sup>a</sup> H. Frey<sup>\*b</sup> and M. Gallei<sup>\*a</sup>

An efficient synthetic strategy for the preparation of monodisperse colloidal core/shell architectures with reactive epoxy functionalities is reported, based on the bifunctional vinylphenylglycidyl ether monomer. Accessibility of the reactive immobilized epoxy moieties was quantified by UV/vis spectroscopy in an isorefractive medium. Inorganic–organic hybrid raspberry-type architectures revealed a tremendous impact on the surface wettability of water.

The design and control of hierarchical particle-based architectures play a key role in current polymer and colloid science in order to mimic sophisticated structures known from nature. Biomimetic strategies have created enormous potential for the development of multi-dimensional materials, featuring tailor made nano-scaled architectures for optical, electrical and magnetic applications.<sup>1–4</sup> Moreover, the control and understanding of (switchable) surface properties are crucial for the development of advanced materials with well-defined wetting properties. Such so-called *smart surfaces* have already been used in applications as self-cleaning surfaces, tunable optical lenses, lab-on-chip systems, microfluidic devices and for different textile applications.<sup>5–10</sup> Considerable effort has been made to understanding the influence of designed, rough surfaces on the wetting properties, initiated by the pioneering works of Wenzel, Cassie and Baxter some time ago.<sup>11,12</sup> In several recent studies,

raspberry-architectures consisting of a larger core particle surrounded by surface-attached smaller particles have especially been observed to provide high and adjustable surface roughness and high specific surface areas. This effect is also referred to as the “*lotus effect*”, and such materials are appealing for superhydrophobic coatings and films.<sup>13–18</sup> Generally, raspberry-like particles have been obtained *via* Pickering emulsion polymerization,<sup>19,20</sup> miniemulsion polymerization,<sup>21–23</sup> heterocoagulation<sup>24,25</sup> or direct hydrolysis of an inorganic precursor at the particle surface.<sup>26,27</sup> An interesting and convenient approach for formation of raspberry-type structures was recently reported by Zhao and Middelberg by taking advantage of microfluidic synthetic protocols.<sup>28</sup>

In general, modification of monodisperse particles proves feasible, if bifunctional monomers (*e.g.* bearing both a vinylic and an epoxy functionality) are used, maintaining at least one reactive moiety subsequent to polymerization. For this purpose, especially the bifunctional glycidyl methacrylate (GMA) has been used as a monomer in order to prepare core/shell architectures or gels with reactive epoxy groups for further functionalization. The advantage of using epoxy groups is their convenient conversion into diols, amines or aldehydes. Hence, GMA has been polymerized and used for subsequent protein immobilization,<sup>29,30</sup> drug delivery from PGMA gels,<sup>31</sup> for liquid chromatography,<sup>32,33</sup> for self-healing materials,<sup>34,35</sup> for the formation of macroporous hydrogels,<sup>36</sup> as a polylactide toughening agent,<sup>37</sup> as membrane adsorber<sup>38</sup> or for photonic crystals.<sup>39</sup> GMA has also been used in order to produce functional (hybrid) core/shell and raspberry-like architectures for different applications.<sup>40–47</sup>

Recently, the novel bifunctional monomer vinylphenylglycidyl ether (VPGE) bearing both styrenic and epoxy functionalities has been presented in a patent.<sup>48</sup> Compared to PGMA, PVPGE features superior thermal stability and a higher chemical and hydrolytic stability. In this work we present a strategy for the one-pot preparation of VPGE-based functional core/shell particles using a seeded emulsion polymerization approach, which is advantageous compared to established

<sup>a</sup>Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany. E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de

<sup>b</sup>Institute of Organic Chemistry, Organic and Macromolecular Chemistry, Johannes Gutenberg-Universität, Duesbergweg 10-14, D-55099 Mainz, Germany. E-mail: hfrey@uni-mainz.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional data on materials, instrumentation, general experimental procedures, DSC experiments, silica particle syntheses, detailed calculation of epoxy functionalities, TEM images, photographs of the particle dispersion after NBP treatment, UV/vis spectra, calibration plots for UV/vis measurements, additional DLS measurements, SEM images of raspberry-particle films. See DOI: 10.1039/c4ra08382b

‡ These authors contributed equally.

procedures. Moreover, another focus of this work is the quantification of the reactive epoxy sites at the latex particles. The epoxy moieties in the particle shell have also been employed for subsequent crosslinking reactions. Functional, hierarchically structured raspberry-like particles have been developed and deposited on surfaces in order to adjust wettability, aiming at highly hydrophobic surfaces.

In order to prepare core/shell particles featuring a reactive functional shell based on VPGE, semi-continuous and stepwise emulsion polymerization protocols were applied, as depicted in Fig. 1 and described in the experimental section (ESI†).

This procedure allows precise control over the polymer composition and the shell constitution.<sup>49–51</sup> For this purpose, poly(butyl acrylate) (PBA) seeds were synthesized in a batch process in the first step followed by the continuous addition of styrene (S) and butyl acrylate (BA) in the second step. VPGE bearing epoxy moieties was introduced in the last step of the particle synthesis by adding a mixture of VPGE and BA, as is also described in the experimental section. In order to maintain the epoxy functionalities without significant ring-opening reaction, a mixture of sodium dihydrogen phosphate and sodium hydrogen carbonate was used as a buffer system during the seeded emulsion polymerization. The success of the core/shell particle synthesis was verified by transmission electron microscopy (TEM) measurements for the final particle dispersion (Fig. 2, left). A corresponding TEM image of the soft core particles is given in the ESI Fig. S1.†

In addition to TEM measurements, dynamic light scattering (DLS) measurements for all particle synthesis steps were carried out (Fig. 2, right), furnishing proof for the successful generation of PVPGE-containing core/shell particles, as confirmed by the increasing average particle diameter. Moreover, corresponding particle size distributions after each reaction step revealed that monodisperse particles with a final average diameter of 348 nm were obtained. Values for the obtained average particle diameters for all syntheses steps are compiled in Table S2 of the ESI.†

It is a key issue, whether the epoxide moieties of the VPGE-units are still present and reactive subsequent to emulsion polymerization. For this purpose, two strategies were followed: (i) UV/vis spectroscopy measurements in an isorefractive solvent for the particle dispersion after attachment of a dye and (ii) differential scanning calorimetry (DSC) measurements of VPGE-core/shell particles in the presence of a crosslinker, as described in the ensuing section. In general, determination of the amount

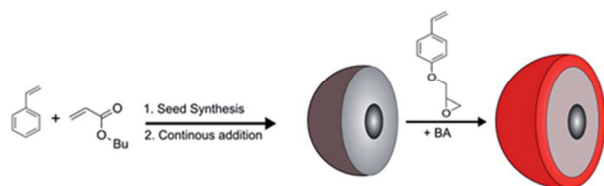


Fig. 1 Successive core/shell particle synthesis starting from poly(butyl acrylate) (PBA) seed particles followed by the continuous addition of butyl acrylate (BA) and styrene (S) and the final addition of BA and VPGE monomer.

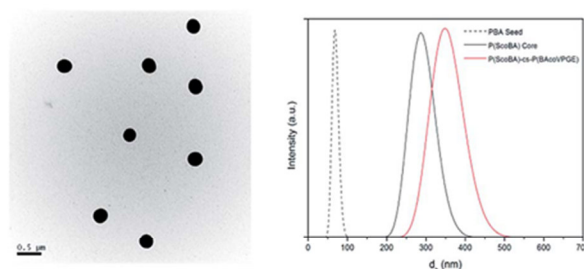


Fig. 2 Left: TEM image of P(S-co-BA) core P(BA-co-VPGE) shell particles. Scale bar corresponds to 500 nm. Right: DLS results for the step-wise prepared P(BA) seed (dotted line), P(S-co-BA) core particles (black solid line) and the epoxy-functionalized PVPGE-containing core/shell particles (red line).

of functional groups at organic micro- and nanoparticles is a challenging task and typical analytical methods, such as elemental analysis, attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), solid-state NMR, or calorimetric, colorimetric and fluorometric methods were used.<sup>52,53</sup> Recently, we were able to show that transferring originally invisible ATRP initiators attached to organic particles into a RAFT chain transfer agent entity with a typical absorption band is a valuable technique in order to determine the amount of accessible ATRP-initiator by using UV/vis spectroscopy.<sup>52,54</sup> For this purpose it was necessary to use an isorefractive dispersion medium for the investigated nanoparticles. Notably, accessibility in this particular case strongly depends on the size of the compounds to be attached and the molecular and local environment.

In the current study we choose 4-(4-nitrobenzyl)pyridine (NBP) – also referred to as the Preussmann Reagent – for efficient ring-opening reaction of epoxy functionalities (Fig. 3).<sup>55–57</sup>

Ring-opening reaction of NBP with surface-attached epoxy moieties at the organic particle surface or shell, respectively, results in an intensive purple coloration. Recently, Schönherr and co-workers successfully applied the Preussmann test for determining the amount of epoxy functionalities at various inorganic substrates.<sup>55</sup> We now expand these findings to the determination of epoxy functionalities in the exterior of a polymeric particle shell by using anisole as an isorefractive solvent for the particle dispersion, relying on UV/vis spectroscopy. Exemplarily, images of the Preussmann reagent in a solution of ethanol, particle dispersion after treatment with the

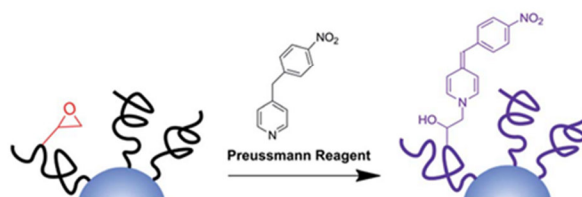


Fig. 3 Reaction of surface-immobilized epoxy moieties with 4-(4-nitrobenzyl)pyridine (NBP, Preussmann reagent) for organic core/shell particle coloration.



Preussmann reagent and the corresponding diluted particle dispersion in an isorefractive solvent are shown in Fig. S3 of the ESI.† By further dispersing the pristine particle dispersion in anisole, the particles became nearly invisible, since the refractive index of the organic particles and the solvent (refractive index<sub>anisole</sub> = 1.516) are very close. Consequently, the recorded UV/vis absorption spectra of the heterogeneous system indicated a suppression of particle scattering, enabling the quantification of epoxy functionalities (Fig. S4†). A detailed calculation of accessible epoxy functionalities after reaction with NBP is described in the ESI.† The molar extinction coefficient  $\epsilon$  for NBP in anisole at 544 nm was determined to 1537.36 cm<sup>2</sup> mmol<sup>-1</sup> from the corresponding calibration plot (Fig. S5†). After reaction with NBP, the amount of accessible epoxy functionalities,  $c_{\text{chromo}}$ , could be determined by UV/vis measurements. By assuming an average particle diameter of 350 nm, a value of 5.3 epoxide moiety per nm<sup>2</sup> could be calculated, which is in excellent agreement with expectation.

To further confirm the maintained reactivity of surface-attached epoxides at the particles subsequent to emulsion polymerization, exothermic ring-opening reactions of PVPGE-containing core/shell particles with 3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamine as a commercially available cross-linking reagent – also referred to as isophorone diamine (IPDA) – were studied using DSC measurements. Samples with different amounts of epoxy functionalities in the particle shell were treated with IPDA, as described in the experimental section (ESI† and Fig. S6†). In the first DSC run, an exothermic peak at approximately 70 °C due to the crosslinking reaction was obvious (Fig. S7,† top) demonstrating that immobilized epoxy functionalities were capable of undergoing ring-opening reaction with IPDA. Furthermore, in the second subsequent DSC experiment (Fig. S7,† bottom) of the same sample, a significant shift of the original glass transition temperature of 58 °C for the pristine organic particles (dotted line in Fig. S5†) to 95 °C was observed. These results additionally evidence fast and efficient ring-opening reaction of PVPGE-containing particles with IPDA. The possibility of subsequent crosslinking due to the presence of reactive epoxy-groups in the particle shell is an important tool for additional particle modification.

The PVPGE-containing core/shell particles were functionalized with smaller silica particles in order to generate raspberry-like particle architectures (Fig. 4). To this end, PVPGE-containing core particles with a high concentration of accessible surface epoxide moieties were slowly added to amino-functionalized silica particles. For this purpose, dropwise addition of a diluted core particle dispersion (0.13 wt% in ethanol) to the

silica nanoparticle dispersion (2 wt% in ethanol) was used, resulting in a ring-opening reaction of the epoxide moieties by the surface-anchored amine groups. Average diameters of the silica nanoparticles employed were determined to 50 ± 7 nm and 120 ± 14 nm, respectively, by using DLS (Fig. S8†) and to 48 ± 5 nm and 104 ± 5 nm, respectively, by using TEM measurements (Fig. S9†).

Subsequent to this reaction, the excess of the smaller silica nanoparticles was removed by centrifugation, yielding rather pure hybrid raspberry-like particles consisting of an organic core and a large number of smaller silica particles. The colloidal organic-inorganic “raspberries” created have been investigated by TEM and SEM measurements (Fig. 5).

For surface modification and contact angle (CA) measurements, the raspberry-like particles (348 nm PVPGE particles with 120 nm silica particles) were deposited on glass wafers by coating with a doctor blade, (details see experimental section). After exposure to oxygen plasma in order to generate homogeneously distributed hydroxyl functionalities, the film was treated with dichlorodimethylsilane for hydrophobization. Both

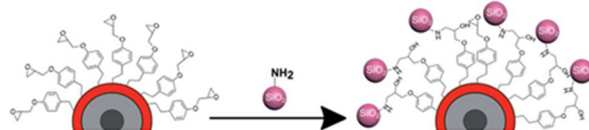


Fig. 4 Reaction of PVPGE-containing core/shell particles bearing reactive epoxy functionalities and amino-functionalized silica particles for the preparation of raspberry-like hybrid architectures.

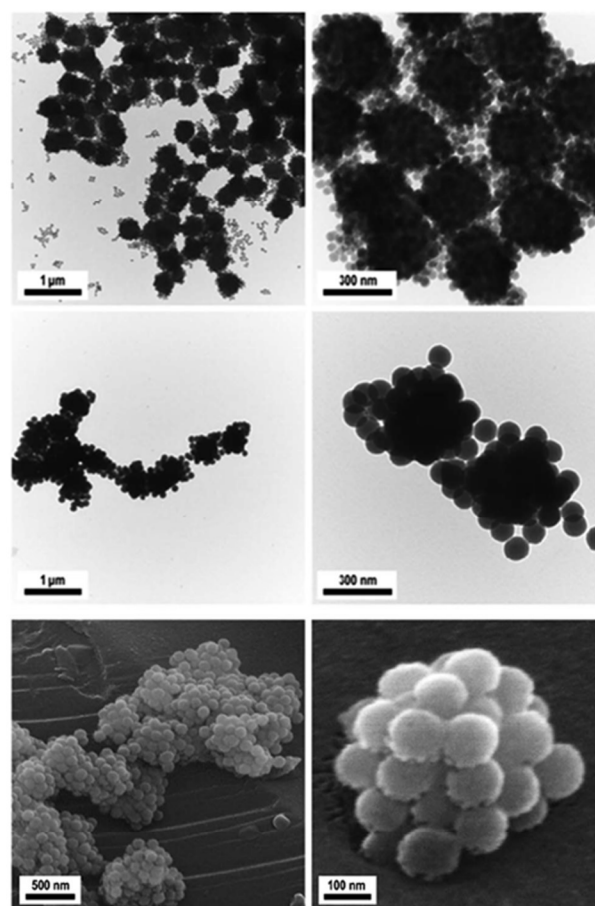


Fig. 5 TEM images of 348 nm PVPGE-containing organic core particles functionalized with 50 nm silica particles (top) and 120 nm silica particles (middle) and corresponding SEM images of PVPGE-containing organic core particles functionalized with 120 nm silica particles (bottom).



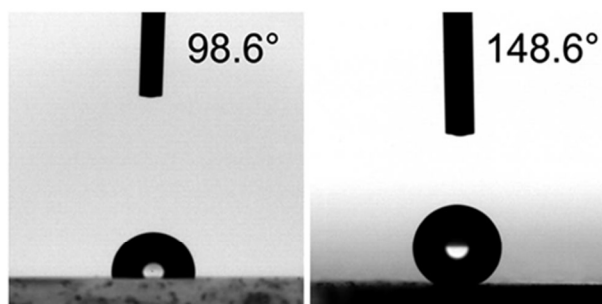


Fig. 6 Static contact angle measurements of water on hydrophobized glass wafer (left) and hydrophobized film obtained after deposition of PVPGE-containing hybrid raspberry particles (right), oxygen plasma treatment and silanization with  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ .

the entire particle film as well as the particle structure remained stable, as proven by SEM measurements (Fig. S10†). In order to study the wetting properties of the silane-treated hybrid particle films, static CA measurements against water were carried out (Fig. 6).

Results of the static CA for the hydrophobized raspberry-type structures were directly compared to the hydrophobized glass wafers after functionalization with dichlorodimethylsilane and values were found to increase from  $98.6^\circ \pm 3.1^\circ$  for the reference sample up to  $148.6^\circ \pm 1.7^\circ$  for the raspberry-particle coated glass wafers. Noteworthy, CA measurements were carried out at 10 different positions of the glass wafer, revealing nearly identical CA values. These results evidence the suitability for herein prepared and investigated raspberry-type colloidal particles as highly water-repellent surface coatings.

In conclusion, a facile and straightforward synthetic procedure for the preparation of poly(vinylphenylglycidyl ether) (PVPGE)-containing core/shell latex particles has been developed that possess a high amount of reactive epoxy moieties at the surface. The presence of reactive epoxy functionalities was proven by (i) reaction with the Preussmann reagent (NBP) and determination of colored functional groups using UV/vis spectroscopy in anisole as an isorefractive solvent and (ii) by investigating the reaction of isophorone diamine (IPDA) with PVPGE-containing core/shell particles *via* differential scanning calorimetry (DSC). The addition of silica nanoparticles with amine functionalities was employed for the preparation of raspberry-like organic-inorganic hybrid particles with organic core (348 nm) and smaller silica particles as shell. After surface deposition, plasma treatment and silanization, the raspberry-like particles deposited on glass substrates led to excellent static contact angles against water on the order of  $150^\circ$ , remarkably without the use of fluorinated compounds as hydrophobic coating agents. In summary, these findings represent a facile approach for the preparation of hierarchical particle architectures suitable for highly hydrophobic surfaces. Moreover, the synthesis of the novel raspberry-like architectures and coating strategies can be exploited as excellent and facile platform for the preparation of ultra-hydrophobic surfaces with adjustable surface roughness which is currently under investigation. Furthermore, this work evidences the potential of the novel

bifunctional styrene monomer VPGE that can readily be combined with styrene and a broad range of other vinyl monomers. The highly epoxide-functional organic latex particles are also promising for photonic films, as toughening agents as well as materials for chemical sensing applications.

## Acknowledgements

The authors thank Daniel Scheid for support for the particle film preparation, Jurema Schmidt (Juju) for help with particle synthesis and the group of Prof. Markus Biesalski from the Macromolecular Chemistry and Paper Department (TU Darmstadt) for help with CA measurements. We acknowledge the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-Ökonomischer Exzellenz (LOEWE) of the State of Hesse through the research initiative *Soft Control* for ongoing financial support.

## Notes and references

- 1 M. E. Davis, *Nature*, 2002, **417**, 813–821.
- 2 C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1025–1102.
- 3 Y. Zhao and L. Jiang, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 3621–3638.
- 4 C. G. Schäfer, S. Vowinkel, G. P. Hellmann, T. Herdt, C. Contiu, J. J. Schneider and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 7960–7975.
- 5 W. Sun, S. Zhou, B. You and L. Wu, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 3146–3154.
- 6 F. Shi, Y. Song, J. Niu, X. Xia, Z. Wang and X. Zhang, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1365–1368.
- 7 C. L. Feng, Y. J. Zhang, J. Jin, Y. L. Song, L. Y. Xie, G. R. Qu, L. Jiang and D. B. Zhu, *Langmuir*, 2001, **17**, 4593–4597.
- 8 Y. Pei, J. Travas-Sejdic and D. E. Williams, *Langmuir*, 2012, **28**, 8072–8083.
- 9 J. Hu, H. Meng, G. Li and S. I. Ibekwe, *Smart Mater. Struct.*, 2012, **21**, 053001.
- 10 J. Drelich, E. Chibowski, D. D. Meng and K. Terpilowski, *Soft Matter*, 2011, **7**, 9804–9828.
- 11 R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1936, **28**, 988–994.
- 12 A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 0546–0550.
- 13 W. Ming, D. Wu, R. v. Benthem and G. d. With, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 2298–2301.
- 14 W. Jiang, C. M. Grozea, Z. Shi and G. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 2629–2638.
- 15 B. Peng, L. Tan, D. Chen, X. Meng and F. Tang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 96–101.
- 16 T. Ribeiro, C. Baleizão and J. Farinha, *Materials*, 2014, **7**, 3881–3900.
- 17 L. A. Fielding, J. Tonnar and S. P. Armes, *Langmuir*, 2011, **27**, 11129–11144.
- 18 H.-J. Tsai and Y.-L. Lee, *Langmuir*, 2007, **23**, 12687–12692.
- 19 A. Schrade, Z. Cao, K. Landfester and U. Ziener, *Langmuir*, 2011, **27**, 6689–6700.
- 20 Z. Nie, J. I. Park, W. Li, S. A. F. Bon and E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16508–16509.

- 21 F. Tiarks, K. Landfester and M. Antonietti, *Langmuir*, 2001, **17**, 5775–5780.
- 22 Y. Zhang, H. Chen, X. Shu, Q. Zou and M. Chen, *Colloids Surf., A*, 2009, **350**, 26–32.
- 23 S.-W. Zhang, S.-X. Zhou, Y.-M. Weng and L.-M. Wu, *Langmuir*, 2005, **21**, 2124–2128.
- 24 B. Zhao and M. M. Collinson, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 4312–4319.
- 25 H. Minami, Y. Mizuta and T. Suzuki, *Langmuir*, 2013, **29**, 554–560.
- 26 M. Agrawal, A. Pich, S. Gupta, N. E. Zafeiropoulos, P. Formanek, D. Jehnichen and M. Stamm, *Langmuir*, 2010, **26**, 526–532.
- 27 M. Agrawal, A. Pich, N. E. Zafeiropoulos, S. Gupta, J. Pionteck, F. Simon and M. Stamm, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 1845–1852.
- 28 C.-X. Zhao and A. P. J. Middelberg, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 21227–21230.
- 29 B. Chen, N. Pernodet, M. H. Rafailovich, A. Bakhtina and R. A. Gross, *Langmuir*, 2008, **24**, 13457–13464.
- 30 H. Hlídková, D. Horák, V. Proks, Z. KucEROVA, M. Pekárek and J. Kucka, *Macromol. Biosci.*, 2013, **13**, 503–511.
- 31 P. Li, R. Xu, W. Wang, X. Li, Z. Xu, K. W. Yeung and P. K. Chu, *Colloids Surf., B*, 2013, **101**, 251–255.
- 32 F. Limé and K. Irgum, *Macromolecules*, 2009, **42**, 4436–4442.
- 33 Y. Lv, F. M. Alejandro, J. M. Frechet and F. Svec, *J. Chromatogr. A*, 2012, **1261**, 121–128.
- 34 M. Ghaemy and S. Bekhradnia, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **117**, 467–472.
- 35 J. Lu, A. J. Easteal and N. Edmond, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **126**, 172–181.
- 36 S. Zhou, A. Bismarck and J. H. G. Steinke, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 18824–18829.
- 37 S. Sun, M. Zhang, H. Zhang and X. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **122**, 2992–2999.
- 38 F. Radovanović, A. Nastasović, T. Tomković, D. Vasiljević-Radović, A. Nešić, S. Veličković and A. Onjia, *React. Funct. Polym.*, 2014, **77**, 1–10.
- 39 Z. Luo, C. Zou, S. Syed, L. A. Syarbaini and G. Chen, *Colloid Polym. Sci.*, 2011, **290**, 141–150.
- 40 W. Zhao, R. J. Yang, T. T. Qian, X. Hua, W. B. Zhang and W. Katiyo, *Int. J. Mol. Sci.*, 2013, **14**, 12073–12089.
- 41 P. Tao, Y. Li, A. Rungta, A. Viswanath, J. Gao, B. C. Benicewicz, R. W. Siegel and L. S. Schädler, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 18623–18629.
- 42 P. Tao, A. Viswanath, Y. Li, R. W. Siegel, B. C. Benicewicz and L. S. Schädler, *Polymer*, 2013, **54**, 1639–1646.
- 43 W. L. Zhang, S. H. Piao and H. J. Choi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **402**, 100–106.
- 44 J. Oh, J.-H. Lee, J. C. Koo, H. R. Choi, Y. Lee, T. Kim, N. D. Luong and J.-D. Nam, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 9200–9204.
- 45 X. Fan, X. Jia, H. Zhang, B. Zhang, C. Li and Q. Zhang, *Langmuir*, 2013, **29**, 11730–11741.
- 46 N. Pureskiy and L. Ionov, *Langmuir*, 2011, **27**, 3006–3011.
- 47 Y. Liu, M. Li and G. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 930–937.
- 48 K. Kunitsky, M. C. Shah, S. W. Shuey and M. E. Wagman, US 2008/0167433 A1 2008.
- 49 C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann and M. Gallei, *Langmuir*, 2013, **29**, 11275–11283.
- 50 D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 2583–2590.
- 51 C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann and M. Rehahn, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 2309–2318.
- 52 M. Mazurowski, M. Gallei and M. Rehahn, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 1362–1366.
- 53 A. Hennig, H. Borchering, C. Jaeger, S. Hatami, C. Würth, A. Hoffmann, K. Hoffmann, T. Thiele, U. Schedler and U. Resch-Genger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 8268.
- 54 M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn and M. Rehahn, *Macromolecules*, 2012, **45**, 8970–8981.
- 55 P. Schönherr, A. Seifert, R. Lungwitz, F. Simon, N. Moszner, P. Bartscher and S. Spange, *Prog. Org. Coat.*, 2012, **75**, 335–343.
- 56 R. Preussmann, H. Schneider and F. Epple, *Arzneim. Forsch.*, 1969, **19**, 1059–1073.
- 57 E. Zyner, J. Graczyk and J. Ochocki, *Pharmazie*, 1999, **54**, 945–946.

### 7.2.2. Ein polymerbasiertes und Templat-gesteuertes Konzept für funktionale mehrdimensionale mikrostrukturierte organisch-anorganische Hybridmaterialien

Im folgenden Abschnitt werden universelle Konzepte für die Synthese von wohldefinierten anorganischen Materialien mit einer hierarchischen Nano-/Mikrostruktur in verschiedenen Dimensionen ausgehend von partikelbasierten Polymertemplaten vorgestellt. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Herstellung von Opalstrukturen mit dem Schmelzscher-Verfahren, die anschließend in einem einzigen Schritt in poröse Materialien umgewandelt werden sollten. Die Untersuchungen sollten die Frage klären, ob die nach dem Schmelzverfahren erhaltenen Filme zur Umwandlung in andere Materialien unter Erhalt der Strukturinformation verwendet werden können. Im Fokus stand aber auch die Herstellung von anorganischen Hohlpartikeln und dreidimensional geordneten makroporösen (3DOM) Materialien. Während dieser Abschnitt einen Eindruck über die Vielfalt der templatgesteuerten Konzepte als universelle Plattform zur Strukturierung von anorganischen Materialien vermitteln soll, werden aber auch erste Beispiele für die Anwendung ausgewählter neuer Materialien für Lithiumionenbatterien gezeigt. Um die breite Anwendbarkeit dieser Synthesestrategien zu belegen, wurden die Templatsynthesen auch auf elektrogesponnene Polymerfasertemplate übertragen, auf die an dieser Stelle jedoch nicht genauer eingegangen wird.

Im ersten Schritt wurden monodisperse PS-Partikel mit einer emulgatorfreien Emulsionspolymerisation aufgebaut, die in einem daran angeschlossenen Quellschritt nochmals vergrößert wurden. So wurden ungewöhnlich große Durchmesser von 800-1000 nm erreicht. Die Oberflächen dieser Partikel wurden anschließend hydrophiliert und damit für die anschließende Beschichtung mit einer Silica-Schale konditioniert. Die Silica-Schalen wurden dann mit einem Sol-Gel-Prozess (Stöber-Prozess) auf die modifizierten PS-Kerne aufgebracht. Die Kugelform der PS-Kerne blieb auch bei den PS-Silica-CS-Partikeln erhalten. Mit diesem Verfahren konnten glatte und geschlossene Silica-Schalen mit Dicken von 60 nm erzeugt werden. Obwohl die Silica-Schalen geschlossen waren, konnten die PS-Templates dennoch aus den CS-Partikeln ausgebrannt werden. Zwei Fälle waren interessant: Bei 550 °C konnte das gesamte PS entfernt werden, sodass perfekte Silica-Hohlpartikel entstanden. Bei 750 °C blieb dagegen ein carbonisierter Rest des PS übrig, sodass hybride Silica-Kohlenstoff-Hohlpartikel resultierten. Der temperaturabhängige Unterschied zwischen der vollständigen Pyrolyse des PS innerhalb der PS-Silica-CS-Partikel bei niedrigeren Temperaturen und der teilweisen Carbonisierung bei höheren Temperaturen wurde daraufhin mit der thermogravimetrischen Analyse (TGA) und der Elementaranalyse genauer untersucht. Hierbei zeigte sich, dass sich PS unterhalb 750 °C vollständig zersetzte und reine Silica-Hohlpartikel gebildet wurden, während oberhalb 750 °C ein carbonisierter Rest zurückblieb, was zur Bildung von hybriden Silica-Kohlenstoff-Hohlpartikel führte. Diese hybriden Partikel lieferten ganz neue Präparate: Als das Silica mit Flusssäure ausgeätzt wurde, blieben Kohlenstoff-Hohlpartikel mit einer Schale aus reinem Kohlenstoff übrig. Sowohl der kontrollierte und stufenweise Aufbau der CS- und Hohlpartikelarchitektur als auch die strukturelle Integrität über alle Prozessschritte konnten durch TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde die chemische Zusammensetzung der jeweiligen Proben nach den einzelnen Prozessschritten mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) charakterisiert. Die Messungen belegten, dass nach Entfernung des jeweiligen Templates reine Silica- und reine Kohlenstoff-Hohlpartikel vorlagen. Die vorgestellten Templatverfahren ausgehend von monodispersen PS-Partikeln eröffneten somit den Zugang zu außerordentlich ebenmäßigen und einheitlichen Hohlpartikelstrukturen auf Basis von Silica und Kohlenstoff. Um das Potential des neuartigen Kohlenstoffmaterials für die Anwendung in Lithiumionenbatterien auszuloten, wurde dieses erstmals als leitfähiger Füllstoff für eine Lithiumkathode eingesetzt. Hierfür wurden die Hohlpartikel mit einem aktiven Lithium-Cobalt-Spinell ( $\text{LiCoO}_2$ ) gemischt. Die direkte Anbindung der nanokristallinen  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel an die Oberfläche der Kohlenstoff-Hohlpartikel konnte mit TEM-Untersuchungen belegt werden. Auf der Basis dieses Materials gelang dann der Nachweis, dass diese Kohlenstoff-Hohlpartikel außerordentlich nützlich sind: Die daraus hergestellten Lithiumionenbatterien waren ähnlich leistungsfähig wie Batterien aus früheren Studien, die mit kommerziell erhältlichen leitfähigen Füllstoffen hergestellt wurden.

Im nächsten Schritt wurde versucht kristalline Opalstrukturen mit dem Schmelzscher-Verfahren herzustellen, die anschließend in einem einzigen Schritt in 3DOM-Strukturen umgewandelt werden sollten.

---

Hierfür wurden monodispersen PMMA-Partikel mit der Emulsionspolymerisation synthetisiert und nachträglich mit einer Poly(styrol-co-acrylnitril) (PSAN)-Schale versehen. Der kontrollierte Aufbau der CS-Partikelarchitektur konnte durch TEM-Untersuchungen belegt werden. Der Einsatz dieser PMMA-PSAN-CS-Partikel brachte mehrere Vorteile: Die PSAN-Schale konnte bei erhöhten Temperaturen aufgeschmolzen werden und ermöglichte so die Organisation der PMMA-Kernpartikel in der Schmelze. Die Schmelze-Organisation dieser Partikel lieferte großflächige, rissfreie und mechanisch äußerst stabile PSAN-Filme, in die kolloidal-kristallin angeordnete PMMA-Partikel eingebettet waren. Diese Filme konnten anschließend in einem einzigen Schritt in 3DOM-Kohlenstofffilme umgewandelt werden. Hierzu wurden die Filme langsam an Luft auf 400 °C erhitzt, wobei PSAN zunehmend vernetzte und carbonisierte, wodurch die Opalstruktur stabilisiert wurde, und gleichzeitig das PMMA abgebaut wurde, wobei definierte Poren entstanden. EDX-Messungen an der Probe belegten, dass nach der Carbonisierung Filme aus reinem Kohlenstoff vorlagen. Die kristalline Ordnung der Filme vor und nach der Carbonisierung konnte mit REM-Aufnahmen belegt werden. In den Bereichen, in denen sich vor der Carbonisierung PMMA-Partikel befanden, waren nach der Carbonisierung geordnete Porenstrukturen zu erkennen. Die kolloidal-kristalline Überstruktur der PMMA/PSAN-Filme aus dem Schmelzeverfahren konnten also in einem einfachen Schritt vollständig in großflächige 3DOM-Kohlenstofffilme umgewandelt werden. Darüber hinaus waren die porösen Kohlenstofffilme auch äußerst stabil. Die Untersuchungen belegten in beeindruckender Weise, dass mit dem Schmelzscher-Verfahren auch robuste, thermoplastische Filme hergestellt werden können. Durch eine gezielte Synthese von CS-Partikeln mit Kernen aus thermisch abbaubaren Polymeren und aufschmelzbaren Schalen aus polymeren Präkursoren können durch eine Kombination von Schmelze-Organisation und anschließender Pyrolyse des Matrixmaterials anorganische 3DOM-Filme hergestellt werden. Die Anwendungsmöglichkeiten der Schmelzetechnik sind somit sehr vielfältig, und sie ermöglicht somit, neben der Herstellung von Opalfilmen für optische Anwendungen, auch die einfache Herstellung geordneter poröser Materialien, die beispielsweise als gehärtete Membranen in der Trenntechnik oder als inerte Trägermaterialien für die chemische oder biologische Katalyse eingesetzt werden können. Anwendungen für die hier präsentierten Kohlenstoffmaterialien (Hohlpartikel, 3DOM) werden derzeit geprüft. Sie sollten alle Eigenschaften von Kohlenstoffpräparaten aufweisen: Extreme Temperatur- und Medienresistenz, Biokompatibilität sowie Strom- und Wärmeleitfähigkeit.





Cite this: *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 7960

## A polymer based and template-directed approach towards functional multidimensional micro-structured organic/inorganic hybrid materials†

C. G. Schäfer,<sup>ab</sup> S. Vowinkel,<sup>a</sup> G. P. Hellmann,<sup>a</sup> T. Herdt,<sup>b</sup> C. Contiu,<sup>a</sup> J. J. Schneider<sup>\*b</sup> and M. Gallei<sup>\*a</sup>

The control over structure and function in hierarchically multidimensional materials based on hollow spheres, nanowires, nanorods, nanotubes, fibres, membranes or inverse opals with adjustable dimensions has gained considerable attention due to their tremendous potential for a wide variety of applications. Herein we describe convenient and efficient synthetic concepts for synthesis and processing of well-defined polymer-templated inorganic materials with 0D, 1D, 2D and 3D nano- and microstructures. In the first step, we describe universal methodologies for the controlled build-up of polymer-templated non-functional inorganic structures by taking advantage of lower dimensional structures such as core-shell particles or fibres. With this approach it is possible to obtain more sophisticated architectures such as 3D ordered macroporous (3DOM) materials after applying different procedures for organization, e.g. the powerful melt shear technique as well as novel double-templating strategies towards multidimensional carbon architectures. To prove the feasibility of our protocols established herein we have exemplarily applied these methods to the formation of functional inorganic high-temperature materials, such as silicon carbide ( $\beta$ -SiC) and yttria-stabilized zirconia (YSZ). The general pathways for the controlled build-up of nano- and micro-scaled structures based on polymer templates may thus provide a facile and versatile route to an even wider variety of organic/inorganic composite materials offering a wider range of future applications in the fields of catalysis, separation, sensors, optics, and biomedicine. Herein we show first examples of selected new material morphologies towards energy related issues, namely Li-ion battery applications and heterogeneous catalysis (selective ethanol oxidation).

Received 28th March 2014  
Accepted 27th July 2014

DOI: 10.1039/c4tc00633j

[www.rsc.org/MaterialsC](http://www.rsc.org/MaterialsC)

### 1. Introduction

The concept of multifunctionality based on hierarchically ordered materials is a general concept in nature which has spurred intensive research among scientists over the last few decades.<sup>1</sup> Current effort in the fields of nanoscience and nanotechnology for the development of multi-dimensional materials featuring nano-scaled functionalities to mimic these basic concepts from the artificial side is of growing interest. Such structures are capable of providing different responses, *i.e.* optical, electrical, magnetic, and chemical, on demand,

meaning that they can be triggered by an external stimulus.<sup>2–5</sup> From a materials point of view such multifunctional structures can either be hybrid structures *e.g.* a doped solid inorganic material or an organic/inorganic polymer containing different structurally diverse components which are intimately connected to each other. On the other hand and in contrast to those, in a composite structure organic, biological and/or different inorganic materials are composed together without intimate covalent binding between these individual components.

The fabrication of hierarchically structured mesoporous materials by synthesis and combination of *e.g.* hollow spheres, nanowires, nanorods, nanotubes, fibres, membranes or 3D ordered macroporous (3DOM) materials such as inverse opals with adjustable dimensions has gained considerable attention due to their tremendous potential for various applications. Such materials and combinations thereof are highly promising candidates in the fields of catalysis, separation, sensors, optics, and biomedicine.<sup>2–8</sup> As a feasible preparation route, different templating strategies have been applied for controlling the shape and size of the final materials after removal of the template structure.<sup>9–17</sup> Especially hard templating is a versatile

<sup>a</sup>Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany. E-mail: [m.gallei@mc.tu-darmstadt.de](mailto:m.gallei@mc.tu-darmstadt.de)

<sup>b</sup>Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 12, D-64287 Darmstadt, Germany. E-mail: [joerg.schneider@ac.chemie.tu-darmstadt.de](mailto:joerg.schneider@ac.chemie.tu-darmstadt.de)

† Electronic supplementary information (ESI) available: Temperature program of the TP catalysis experiments (S1), EDX spectra of all materials prepared (S2, S6–S8 and S10–S14), TGA of PS/silica CS spheres (S3 and S4), C/O elemental analysis of silica and silica/carbon hybrid spheres (S5) and XRD of the Cu@SiO<sub>2</sub> catalyst. See DOI: 10.1039/c4tc00633j

technique for the formation of hollow micro- and nano-structures.<sup>18</sup> Furthermore, coating strategies have been extensively studied to further modify the template surfaces for introducing additional functionalities or for enhancing mechanical properties, chemical robustness or biocompatibility.<sup>19–21</sup> Besides these different possibilities of creating defined material compositions using a templating approach, the utilization of templates with different morphologies (0D, 1D, 2D or 3D) allows us to tailor the nano-, micro- and macro-shape of the final material.

In this contribution different concepts for the synthesis of well-defined polymer-templated inorganic structures with a hierarchical nano/microstructure in different dimensions are presented. Firstly, two templates of submicroscopic dimensions are investigated for that purpose: polymer spheres (0D) and polymer fibres (1D). We took advantage of 0D spheres which were used to obtain internal architectures of 3D structures after applying different techniques of particle organization. The melt-shear technique will be in the focus to organize spherical templates. Furthermore, a general method for fibre coating and casting is applied forming porous layers or films (2D) after thermal treatment. The described general approaches for the preparation of well-defined non-functional silica and polymer templates are extended towards 0D, 1D, 2D and 3D carbon structures using novel double-templating approaches, and they are furthermore utilized in order to obtain functional inorganic materials, *e.g.* silicon carbide ( $\beta$ -SiC) and yttria-stabilized zirconia (YSZ). Both materials are accessible in a straightforward manner as ceramic membranes in macroscopic size. We have thus proven a general concept for the formation of structured organic/inorganic hybrid, pure carbon and highly functional inorganic materials with defined morphological hierarchy spanning a wider range of compositions. While the main purpose of this work is to illustrate the diversity of polymer-templated inorganic structures as a universal structure-building platform, we furthermore report on the potential of the materials described herein for energy related issues like heterogeneous catalysis (selective ethanol oxidation) and Li-ion batteries. For our approach presented herein, we envisage the future potential of these synthetic and technological methodologies to be adaptable to a variety of other functional materials which extends the diversity of synthetic pathways towards hierarchically structured materials in which their physical dimensions can be precisely controlled and well-defined samples can be tailored for respective advanced applications.

## 2. Experimental section

### 2.1 Materials and methods

Styrene, polystyrene (PS) 143 E and Disponil FES 27A were purchased from BASF SE, polymethyl methacrylate (PMMA) 7 N and methyl methacrylate (MMA) were obtained from Evonik Röhm GmbH and Dowfax 2A1 was obtained from Dow Chemicals. All other chemicals were purchased from Fluka, ABCR, Acros, VWR and Sigma Aldrich and used as received unless further mentioned. Prior to use in emulsion polymerisation protocols, stabilizers hydroquinone monomethylether and

4-*tert*-butylcatechol were removed from the monomers as follows. MMA was extracted with 1 mol L<sup>-1</sup> sodium hydroxide solution in water, washed with water until it became neutral followed by drying with sodium sulfate. Styrene and acrylonitrile were distilled under reduced pressure. Allyl methacrylate (ALMA) was destabilized using the ion exchanger De-Hibit 200 (PolySciences Europe GmbH, Eppelheim).

For electrospinning experiments a custom-built electrospinning setup consisting of three main components was used: a high voltage power supply, a system of a polymer syringe (5 mL) equipped with a stainless steel needle (0.8 × 40 mm) and an inserted copper electrode, representing the first electrode, and a vertically arranged stainless steel counter electrode ( $d = 5$  cm), which serves as a substrate for the collection of the fibres.<sup>22,23</sup>

Scanning electron microscopy (SEM) was performed on a Philips XL30 FEG at an operating voltage of 5–25 kV. For studying the elemental composition, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) with an EDX detector Apollo 40 SDD from EDAX was performed. Transmission electron microscopy (TEM) was performed on a Zeiss EM10 with an operating voltage of 60 kV. For high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and selected area electron diffraction (SAED) a FEI Technai F20 with an operating voltage of 200 kV was used.

### 2.2 Synthesis of microscopic PS spheres

Monodisperse PS spheres are synthesized by emulsifier-free emulsion polymerisation according to the literature.<sup>24</sup> Under argon, a 1 L flask equipped with a stirrer and a reflux condenser is filled with 670 g deionized water at 75 °C and stirred at 300 rpm. After 60 min, the polymerisation is started by adding 75 g styrene and 0.5 g sodium peroxodisulfate (SPS). After 12 h, the polymerisation is completed. The synthesis yields monodisperse PS spheres with an average diameter of 790 (±12) nm as determined by TEM measurements.

The resulting PS spheres are enlarged in a subsequent swelling polymerisation step similar to a process described in the literature.<sup>25</sup> Under argon, a 1 L flask equipped with a stirrer and a reflux condenser is filled with 483.1 g of seed latex and stirred at 200 rpm. After 30 min a monomer emulsion consisting of 216.6 g water, 0.65 g Disponil FES 27A and 72.5 g styrene is added and stirred for the swelling procedure at 200 rpm under argon for 24 h. The mixture is then heated to 75 °C. After 45 min the polymerisation is initiated by continuous addition of a solution of 0.36 g SPS in 35.9 g water over 5 h. After an additional 60 min, the product is cooled to room temperature. The synthesis yields monodisperse PS spheres with an average diameter of 975 (±10) nm as determined by TEM measurements.

### 2.3 Synthesis of PMMA and PMMA/PSAN core-shell (CS) spheres

Under argon, a 1 L flask equipped with a stirrer and a reflux condenser is filled with a cold monomer emulsion consisting of 280 g deionized water, 0.40 g ALMA, 3.6 g MMA and 0.02 g sodium dodecylsulfate (SDS) at 75 °C and stirred at 200 rpm.



The polymerisation is initiated by adding 0.050 g sodium bisulfite, 0.175 g SPS and 0.050 g sodium bisulfite in this sequence. After 10 min, a monomer emulsion consisting of 7.0 g ALMA, 70.0 g MMA, 0.23 g SDS, 0.22 g Dowfax 2A1, 0.4 g KOH and 90 g water is added continuously over 2 h. After 30 min the polymerisation is completed. The synthesis yields monodisperse PMMA spheres with an average diameter of 210 ( $\pm 10$ ) nm as determined by TEM measurements.

The resulting PMMA spheres can subsequently be coated with a PSAN shell. For initiating the shell growth polymerisation, 0.03 g SPS are added to the PMMA core latex under argon at 75 °C and stirred at 200 rpm. After 15 min, a monomer emulsion consisting of 36 g styrene, 84 g acrylonitrile, 0.4 g SDS, 0.44 g Triton X-405 and 120 g water is added continuously over 4 h. After an additional 60 min of stirring, the dispersion is cooled to room temperature. The synthesis yields monodisperse PMMA/PSAN CS spheres with an average diameter of 300 ( $\pm 15$ ) nm as determined by TEM measurements.

## 2.4 Electrospinning of PS and PMMA fibres

Fibre fleeces of PMMA and PS are prepared by electrospinning according to the literature using a custom-built system.<sup>26</sup> The fibres are electrospun from polymer solution, which is filled in the syringe of the setup and afterwards a voltage in the range of 5–30 kV is applied. Simultaneously, the solvent evaporates and the polymer fibres are deposited onto the counter electrode as dense fibre fleeces consisting of randomly stacked polymer fibres.

PMMA fibres are electrospun from a 15 wt% PMMA solution in a mixture of acetone and dimethyl formamide (DMF) (60/40 w/w) at an electrode distance of 20 cm and a voltage of 30 kV. After 20 min of spinning time dense fleeces of PMMA fibres with an average fibre diameter of 790 ( $\pm 240$ ) nm as determined by SEM measurements are obtained.

PS fibres are electrospun from 16 wt% PS solution in a mixture of tetrahydrofuran (THF) and DMF (60/40 w/w) at an electrode distance of 25 cm and a voltage of 30 kV. After 20 min of spinning time, dense fleeces of PS fibres with an average diameter of 2.4 ( $\pm 1.0$ )  $\mu\text{m}$  as determined by SEM measurements are obtained.

## 2.5 Synthesis of PS/silica CS spheres, silica hollow spheres and carbon hollow spheres

Monodisperse PS/silica CS spheres are prepared by a modified Stöber method from tetraethyl orthosilicate (TEOS) in ethanol.<sup>27</sup> In order to make the PS spheres capable for growth of a silica shell, a plasma treatment process is used for functionalising the sphere surface.<sup>28</sup> After separation of the PS spheres from their dispersion in water by centrifugation and subsequent drying at 50 °C, the spheres are transferred into a chamber of the plasma generator (Model Pico, Diener Electronic). After evacuation of the chamber to a residual pressure of 0.3 mbar, the samples are repeatedly treated with oxygen plasma generated at 20 W for 6 s. After plasma treatment, the PS spheres (0.29 g) are dispersed in a solution of 1.37 mL water, 1.5 mL ammonia (28–30 wt% solution in water) and 1 mL TEOS in 32.1 mL ethanol for

intended coating with a silica shell at room temperature overnight. The synthesis yields PS/silica CS spheres with an average diameter of 1095 ( $\pm 15$ ) nm and a shell thickness of 60 nm as determined by TEM measurements.

For the preparation of silica hollow spheres, the ethanolic dispersion of PS/silica CS spheres is dried at 60 °C in a vacuum followed by thermal treatment in a furnace at 550 °C under air for 2 h. By this procedure, a white powder of silica hollow spheres with an average diameter of 1090 ( $\pm 15$ ) as determined by TEM measurements is obtained.

For the preparation of carbon hollow spheres, the ethanolic dispersion of PS/silica CS spheres is dried at 60 °C in a vacuum followed by pyrolysis in a furnace at 750 °C under air for 2 h. The resulting silica/carbon hybrid spheres are etched in HF (40 wt% in water) for 3 days to remove the silica. By this method, a black powder of carbon hollow spheres with an average diameter of 975 ( $\pm 10$  nm) and a shell thickness of 50 nm as determined by TEM measurements is obtained.

## 2.6 Synthesis of PS/silica CS fibres and silica hollow fibres

Monodisperse PS/silica CS fibres are prepared by a modified Stöber method from TEOS in ethanol.<sup>27</sup> In order to functionalize the PS fibres for growth of a silica shell, analogous to the previously described procedure for the particles, a plasma treatment process is used for functionalising the fibre surface. After drying the electrospun PS fibre fleece at 50 °C overnight, the fleece is transferred into a chamber of the plasma generator (Model Pico, Diener Electronic). After evacuating the chamber to a residual pressure of 0.3 mbar, the samples are treated several times with oxygen plasma generated at 20 W for 6 s. After functionalization, the PS fibre fleece (0.05 g) is transferred to a solution of 1.37 mL water, 1.5 mL ammonia (28–30 wt% solution in water) and 1 mL TEOS in 32.1 mL ethanol and the fibres are coated with a shell of silica at room temperature overnight. The synthesis yields a white fleece of PS/silica CS fibres with an average diameter of 2.9 ( $\pm 0.5$ )  $\mu\text{m}$  and a shell thickness of 200 nm.

For the preparation of silica hollow fibres the PS/silica CS fibre fleece is repeatedly washed with ethanol and dried at 50 °C in an oven. The fibres were thermally treated in a furnace at 750 °C under air for 4 h. A white fleece of silica hollow fibres with an average diameter of 1.9 ( $\pm 0.5$ )  $\mu\text{m}$  as determined by SEM measurements is obtained.

## 2.7 Synthesis of silica and YSZ membrane with channel pores

Membranes with channel pores are prepared by an endotemplating technique from electrospun PMMA fibre fleeces by infiltration with sol-gel precursor solution. Therefore, a silica sol is prepared consisting of 6 mL TEOS, 4 mL ethanol, 3 mL water and 1 mL concentrated hydrochloric acid. After controlled aging at room temperature for 10 min, the sol-gel precursor solution is diluted with 14 mL ethanol and the sol is allowed to infiltrate into the electrospun polymer-template fibre fleece upon application by a spray-coating technique. The sol was sprayed to the horizontally stored slides as a fine aerosol using

an airbrush gun (Agora-Tec GmbH, Schmalkalden). The obtained PMMA/silica composite sample is dried for 1 h under ambient conditions followed by heating in a furnace at 450 °C over 1 h to remove the majority of the polymer template, followed by final calcination at 450 °C under air for 4 h. A white film of silica membrane featuring defined channel pores is obtained.

By applying exactly the same protocols as previously described, membranes with channel pores consisting of yttria-stabilized zirconia ( $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , YSZ) are produced by infiltration with  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  sol which is prepared according to the literature.<sup>29</sup> Therefore, an  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  sol is prepared from 2.76 g  $\text{ZrOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ , 0.58 g  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (Zr/Y 0.84/0.16 mol  $\text{mol}^{-1}$ ), 0.75 g glycine, 10 mL water and 20 mL ethylene glycol. After controlled aging at 80 °C for 1 h, the sol-gel precursor solution is heated to 100 °C followed by cooling to room temperature. The sol is then allowed to infiltrate into the electrospun polymer-template fibre fleece upon application of a spray-coating technique. The obtained PMMA/YSZ composite sample is dried for 48 h at 50 °C under ambient conditions, heated in a furnace to 600 °C over 1 h in order to remove the majority of the polymer template, followed by final calcination at 600 °C for 4 h under air. A white film of YSZ membrane featuring channel pores is obtained.

## 2.8 Synthesis of carbon and SiC membrane with tubular structured pores

Membranes of carbon and SiC with tubular structured pores are prepared by a chemical vapour deposition (CVD) process from the silica membrane with channel pores. The as-synthesized silica membrane is placed in a CVD system and heated to 700 °C in a vacuum by induction heating using an electrical coil. Afterwards, propene is introduced for 15 min and carbon is deposited at the surface of the membrane and the pores by thermal decomposition of the carbon precursor at 700 °C.

For the preparation of the carbon membrane featuring tubular structured pores, the resulting silica/carbon composite is etched in HF (40 wt% in water) for 3 days in order to completely remove the silica template. For final graphitization, the membrane is washed several times with ethanol, dried at 50 °C, and thermally treated at 1600 °C in a vacuum for 45 min. A black monolith of carbon membrane with hollow carbon fibres with an average diameter of 510 ( $\pm 190$ ) nm as determined by SEM measurements is obtained.

For the preparation of the SiC membrane featuring tubular structured pores, the silica/carbon composite is heated to 1600 °C in a vacuum, and allowed to react for 45 min yielding SiC. A greyish monolith of SiC membrane consisting of SiC tubes with an average diameter of 455 ( $\pm 107$ ) nm as determined by SEM measurements is obtained.

## 2.9 Preparation of PMMA colloidal crystal and silica 3DOM structure

A PMMA-based colloidal crystal is prepared from monodisperse PMMA spheres with an average diameter of 210 nm by vertical

deposition on a glass slide similar to a process described in the literature.<sup>30</sup>

Therefore, the glass substrates are deposited vertically in a beaker containing PMMA-particle dispersion (0.2 wt% in water). The solvent is allowed to evaporate slowly at a temperature of 50 °C over a period of 3–5 days while the samples are placed in a slight air stream. A porous colloidal crystal of PMMA spheres with a thickness of 10  $\mu\text{m}$  showing a strong yellow reflection color is obtained.

For the preparation of a 3D ordered macroporous (3DOM) silica structure, the interstices are filled by an endotemplating technique by infiltration with a silica sol-gel precursor solution. The silica sol is prepared by mixing 6 mL TEOS, 4 mL ethanol, 3 mL water and 1 mL concentrated hydrochloric acid. After controlled aging at room temperature for 10 min, the sol-gel precursor solution is diluted with 14 mL ethanol and the sol is allowed to infiltrate into the polymer-template colloidal crystal upon application by a spray-coating technique. The obtained PMMA/silica composite sample is dried for 1 h under ambient conditions, heated in a furnace over 1 h to 450 °C in order to remove the majority of the polymer template, followed by final calcination at 450 °C for 4 h under air. A silica 3DOM structure revealing a strong blue reflection color is obtained.

## 2.10 Preparation of PMMA/PSAN colloidal crystal and carbon 3DOM structure

A PMMA/PSAN-based colloidal crystal is prepared from PMMA/PSAN CS spheres featuring an average diameter of 300 nm by using a melt-shear technique.<sup>31–33</sup> In order to prepare a compact colloidal crystal, the sphere dispersion is dried at 40 °C under ambient air for several days. After drying, 5 g of the polymer powder is heated to 180 °C between the plates of a Collin 300E laboratory press, which are covered with PET foil. Then, melt flow is induced with a pressure of 250 bar. The melt is not confined in a cavity but it is allowed to flow freely sideways. After 3 min, the film is allowed to cool to room temperature. A compact colloidal crystal film of PMMA spheres embedded in a PSAN matrix revealing a yellow reflection color is obtained. Film disks typically have 150–250  $\mu\text{m}$  thickness and a diameter of 12 cm.

For the preparation of a 3DOM carbon structure, the PMMA/PSAN colloidal crystal is slowly heated to 400 °C over 1 h in order to remove the majority of the PMMA cores and to further cross-link the PSAN matrix, followed by final carbonization at 400 °C for 4 h under air. A black monolith of 3DOM carbon is obtained.

## 2.11 Synthesis of electrochemically active $\text{LiCoO}_2$

100 mg of bis( $\eta$ -1,5-cyclooctadiene)cobalt lithium is decomposed in a ceramic boat at 500 °C under argon (Ar flow: 200 sccm) for 1 h and finally oxidized by passing air for 1 h at the same temperature. This results in the formation of a black colored  $\text{LiCoO}_2$ . The obtained material is characterized by XRD and is identical to that previously described.<sup>34,35</sup>



### 2.12 Electrochemical measurements

Electrochemical studies were carried out with a multichannel potentiostat VMP3 (Bio-Logic, France). Swagelok-type cells were assembled in an argon-filled dry box. The cathodes were prepared by mixing  $\text{LiCoO}_2$  with hollow carbon spheres with an average diameter of 975 nm and PVDF binder (ratio 80 wt%, 10 wt%, 10 wt%) respectively and were intimately mixed and ground in a mortar with *N*-methyl pyrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich) as a solvent. The resulting mixture was deposited onto an Al-foil (13 mm in diameter) and dried at 120 °C under vacuum for ~12 h. The electrodes contained about 3 mg of active compound. Lithium metal was used as an anode and the electrolyte was 1 M  $\text{LiPF}_6$  in ethylene carbonate–dimethyl carbonate (EC–DMC = 1/1 v/v). Glass microfibre separator (Whatman GF/A) was used between the anode and the cathode. The cathode is galvanostatically cycled between 2.5 and 4.2 V.

### 2.13 $\text{Cu@SiO}_2$ catalyst preparation

A silica-supported copper catalyst ( $\text{Cu@SiO}_2$ ) with a loading of 5 wt% Cu is prepared by impregnating 200 mg of dry silica membrane containing channel pores with 0.24 mL of an aqueous solution of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ( $0.66 \text{ mol L}^{-1}$ ) using a rotating pelletizing plate. After drying at 70 °C in a vacuum for 6 h, the catalyst is subsequently calcined in a quartz tube under  $\text{O}_2$  (21 vol%, argon carrier gas) at 400 °C for 6 h followed by final reduction under  $\text{H}_2$  (10 vol%, argon carrier gas) at 360 °C for 5 h.

### 2.14 Catalytic measurements

The catalytic apparatus used consisted of three main parts: the gas dosing unit, the plug flow reactor and the connected online analytical unit. The gas dosing was performed using mass-flow controllers (Bronkhorst) and two stage gas saturators which enabled the enrichment of ethanol in the carrier gas flow. Partial oxidation of ethanol was performed in a plug flow reactor containing 10 mg of  $\text{Cu@SiO}_2$  catalyst in the temperature range between 130 °C and 500 °C. Calibration measurements were done before the catalytic reaction took place and are described elsewhere.<sup>36</sup> Online analysis of the gaseous components at the reactor outlet was done with a quadrupole mass spectrometer (Inprocess Instruments, GAM 400). In order to obtain the startup phase of the catalyst prior to the temperature programmed (TP) reaction a reduction with  $\text{H}_2$  (6 vol%, argon carrier gas) at 400 °C was carried out. After the isothermal reduction the temperature was cooled to 140 °C and the TP experiments were carried out (6 vol% of ethanol and 3 vol% of  $\text{O}_2$ , argon carrier gas, catalyst heating up to 500 °C at a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$ ). This procedure was performed overall three times (see Fig. S1†) to achieve steady state conditions and to stabilize the catalytic system, *viz.* activity and selectivity of ethanol to acetaldehyde.

## 3. Results and discussion

The following chapter is divided into different sections introducing the universal methodologies for the generation of hierarchical microstructures. First, the basic synthesis technologies

for uniform particles and fibres as well as state of the art template strategies are briefly discussed followed by introducing novel convenient polymer template-directed strategies and double-template approaches towards multidimensional micro-structured materials. After a more general section for the preparation of all the structures described herein, methods are applied to non-functional silica materials, which are furthermore used as templates for the preparation of carbon materials, such as hollow spheres and hollow fibres. In order to demonstrate the general applicability of the described template synthesis protocols, they are exemplarily transferred to other application oriented high-performance ceramics. Beyond these general synthesis protocols towards multidimensional architectures, the functional properties of the newly prepared carbon/silica materials with respect to energy related issues are presented (catalysis, Li-ion batteries).

### 3.1 Microstructures derived from polymer spheres and fibres

Monodisperse polymer-based colloidal spheres are prepared by emulsion polymerisation of organic monomers in water. By this common method monodisperse submicroscopic spheres of adjustable sizes are formed. The key issue for monodispersity of corresponding spheres can be summarized by a fast nucleation stage, followed by a long stage of particle growth. This period can be prolonged by continuous addition of an organic monomer. In general, this convenient technique is capable of forming particles with adjustable average diameters of 50–800 nm. By applying sequenced emulsion polymerisation protocols, multiphase structures can be prepared as well. If different monomers are sequentially polymerised in the same polymerisation system, the prevailing intolerance of the polymers leads to self-assembly: micro-phase-separated structures with fascinating internal architectures are formed. Within this contribution, particularly the core-shell (CS) architecture is of special interest. Here, a core of the first polymer is covered with a shell of the second polymer. By combination of emulsion polymerisation protocols and well-established sol-gel processes, organic/inorganic hybrid CS-spheres can be obtained. Therefore, polymer core particles are prepared by emulsion polymerisation and transferred to the sol-gel precursor solution, in which monodisperse particles are functionalized with an inorganic shell. In order to obtain 0D architectures, polymeric core spheres serve as templates for the inorganic precursor deposition. The resulting hybrid CS spheres can be converted into inorganic hollow sphere architectures simply by full thermal degradation of the polymer or by dissolution of the organic polymer core. This templating process is well-established and has already been applied for a variety of inorganic hollow spheres, *e.g.*  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ .<sup>37–40</sup>

Due to the pristine polymer sphere structure, also more complex inorganic architectures are accessible. Monodisperse spheres feature the intrinsic capability to self-assemble into colloidal crystalline structures. Such colloidal crystals are 3D close-packed structures with a long-range order. Different routes for colloidal crystallization can be applied. Within this



study, two of them were used: for porous colloidal crystals a rather simple drying process from dispersions of hard spheres is widely used. By this method of controlled drying, colloidal crystals of particle dispersions on flat substrates can be created. The hydrodynamic pressure during drying and the capillary forces of volatilizing dispersion medium provides controlled colloidal crystallization. Colvin *et al.* developed the method of vertical deposition,<sup>30</sup> wherein the solvent of a colloidal dispersion is slowly evaporated inside a narrow vessel. Inside the vessel, a glass substrate is vertically deposited allowing the spheres to crystallize successively onto the substrate. With this technique, colloidal crystal areas of 1 cm<sup>2</sup> size consisting of about 50 particle layers can be easily produced. However, problems occur by this method as prepared colloidal crystals are inherently porous and full of cracks. Such structures can be considered as multi-crystalline as they are neither compact nor mono-crystalline. A significantly improved method yielding porous 3D structures, which can be converted into compact 3D structures, is known as colloidal crystal templating. The basic concept of colloidal crystal templating is rather simple: the interstitial spaces of the air-filled colloidal crystals of spheres are infiltrated with a fluid precursor for the target material. This approach can be applied to, *e.g.*, sol-gel solution, salt solution, CVD and electrochemical precursors. After template removal by calcination in the presence of oxygen, a porous inverse replica is obtained. The final inverse colloidal crystalline structure is referred to as a 3D ordered macroporous (3DOM) material. Recently, Aizenberg *et al.* developed an elegant method of vertical deposition enabling the generation of compact composite colloidal crystals *via* co-assembly of polymeric colloidal spheres and a silica sol-gel precursor solution.<sup>41,42</sup> This route avoids the subsequent infiltration step and the accompanied cracking of the crystal structure. Subsequent removal of the colloidal crystal template by thermal decomposition generates mechanically stable 3DOM silica with minor defects and large crystal domains on the centimetre length scale.

The organization of suspended colloidal organic spheres under shear fields has attracted significant attention. Mono-disperse particles arrange themselves in laminar flow fields: at low volume fractions strings were obtained while with high volume fractions stacked close-packed planes are accessible. Furthermore, such almost perfect structures can be produced in the flow fields of confined melts. The promising melt-shear organization technology, for which CS particles consisting of a rigid core and a surface-anchored meltable shell are essential, was developed over the last decade.<sup>31–33,43–45</sup> In contrast to other methods of colloidal organization, self-supporting and crack-free films on the multi-metre scale can be produced. The melt-shear technique combines extrusion, rolling with subsequent edge-induced rotational shearing.<sup>45–47</sup> CS spheres are heated between the plates of a press until a paste with high viscosity is achieved. Then, the molten mass is compressed with a constant force. During the uniaxial compression at elevated temperature, the molten mass flows radially and the cores arrange themselves in the flowing melt into stacked hexagonal layers resulting in a precise fcc arrangement of hard cores embedded in a

matrix. The advantages of the melt-shear process can be highlighted as follows: first, the shear force generates a long-range order on a large scale and hence self-supporting crack-free colloidal crystal films, second, macroscopically oriented crystal monodomains emerge. With this fast and convenient method, large-scalable colloidal crystal films can be produced in series with thicknesses ranging from 0.1 to 1 mm. Films obtained are freestanding or attached to various substrates. We here expand this technique to hybrid particle architectures as feasible precursors for functional inorganic materials.

In Fig. 1 possible architectures obtained from spherical polymer templates are depicted. The pristine spheres (0D), which are monodisperse with regard to their diameters, can be converted (I) into CS particles. This process is known as exotemplating. Afterwards they can be converted (II) into hollow spheres. All spheres can self-assemble into colloidal crystals (3D) with a face-centered cubic (fcc) lattice. These well-ordered colloidal crystals come in two kinds: porous air-filled structures and compact crystals. Porous 3D structures are formed by controlled drying (III) of hard spheres. After crystallization the particles lay very close with a small contact area surrounded by air. Hence, colloidal crystals are highly porous and fragile, almost like powders. On the other side, compact colloidal crystals result from two other strategies: the porous structure can be converted into a compact colloidal crystal by an infiltration step (IV), which includes sol-gel precursor treatment and its solidification. This process is known as endotemplating. In more detail, the compact colloidal crystal can be prepared by melt-shearing from CS spheres consisting of a hard core and a meltable shell (V). At the end of the process, the shell provides the matrix between the embedded hard core particles. From

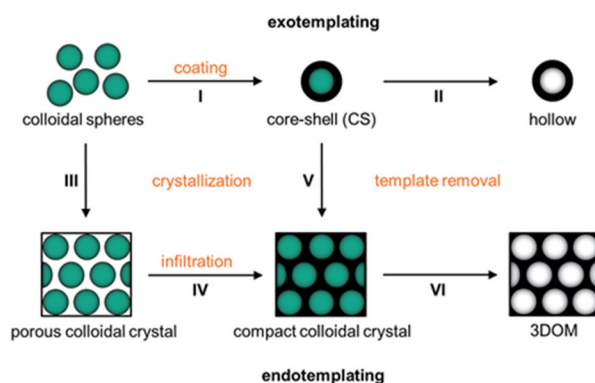


Fig. 1 Scheme of the templating processes starting from mono-disperse polymer spheres showing the individual topological transformation steps: the initial polymer sphere template can either be coated with a secondary material by step I creating a core-shell (CS) structure and hollow spheres are formed upon step II of template removal (exotemplating) or the spheres can be crystallized into a porous colloidal crystal by step III which is infiltrated with a secondary material by step IV to form a compact colloidal crystal followed by step VI of template removal providing a final 3DOM structure (endotemplating). More directly compact colloidal crystals are formed from CS spheres by step V of melt-crystallization where the shells provide a matrix between the cores followed by the transformation into 3DOM structure by step VI of template removal.



these compact colloidal crystals 3DOM materials can be prepared as well after template removal (VI).

Instead of spheres (0D), however, also fibres (1D) of submicroscopic diameters can be used as templates for the formation of microstructures. Microfibres of this kind are usually prepared by electrospinning, where polymer solutions or melts are spun under high voltage.<sup>22,23</sup> Precisely controllable spin parameters provoke the targeted control to adjust the diameter, morphology and thickness of the spun fibres. Meanwhile solid fibres as well as tubes of various polymers are accessible by electrospinning.<sup>48</sup> By this method, fleeces of randomly deposited stacked fibres can usually be produced that are feasible as a template material. There exist various methods to convey structures to these fibres and, however, the strategies are similar to those used for the spheres. Especially the processes of exo- and endotemplating can easily be transferred to fibres: first, the fibres can be coated after transferring to a sol-gel precursor solution (I in Fig. 2). When the native polymeric fibre underneath the coating is removed, the coating is first solidified and transferred into a green body and finally calcined which removes the polymer template completely resulting in all inorganic hollow fibres (II in Fig. 2). The described methodology including fibre coating and template removal is known as the tubes by fibre templates (TUFT) process and has been used for the production of hollow fibres of different oxides, *e.g.* SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>.<sup>49–51</sup> In an alternative endo-templating process the interstices of the fibres can be infiltrated *e.g.* by spray coating with a precursor solution (III in Fig. 2). After solidification and template removal, this procedure leads to products with adjustable pore channels (IV in Fig. 2). The products obtained after controlled heating and final calcination are porous ceramic membranes. Similar approaches have already been applied to cellulose fibre templates to fabricate porous metal oxides after pyrolysis of the fibre template on heating,<sup>52</sup> but to the best of our knowledge this method has not yet been applied to electrospun fibre fleeces. This method comprises

major advantages for electrospun polymer fibres: pore size and thus the porosity of the resulting materials can be precisely controlled by a suitable choice of the template material and the deposition conditions already during the electrospinning process.

The combination of the aforementioned methods is first shown for silica structures which are subsequently transferred to carbon materials using novel double-templating approaches. As a proof of principle, we describe herein how chemically and morphologically well-defined micro-structured polymer/inorganic hybrid materials and therefrom multidimensional inorganic materials with high potential as functional hybrid materials and ceramics are accessible.

### 3.2 Spheres and hollow spheres (0D)

Utmost established studies deal with the synthesis of CS spheres featuring a polymer-based core and a silica shell. In particular, heterophase polymerisation techniques in combination with sol-gel processes have been found to be a feasible method.<sup>37,38</sup> PS as an organic core material in PS/SiO<sub>2</sub> CS particles can easily be removed by thermal treatment up to 550 °C or by dissolving the core material using an organic solvent to yield hollow silica spheres.

For the preparation of hollow silica spheres described herein according to strategies I and II (Fig. 1) a combination of emulsion polymerisation and a sol-gel process was used. For the well-established Stöber process, silicic esters were hydrolysed in alcohols under base catalysis to form amorphous silica after condensation reaction. Starting from monomers, the condensation leads *via* branched oligomers and nanoseeds to nanospheres. Importantly, under suitable conditions for the Stöber process, nanospheres grow to monodisperse silica particles. In order to functionalise further the polymer particles with silica, a transfer of the polymer spheres from their aqueous dispersion to the sol-gel precursor in water-alcohol solution is required. Again, the presence of silica oligomers is crucial as these species is first adsorbed on the surface before a condensed silica network is formed. Hence, a dense closed shell can be obtained by growth of such seeds by adding a monomer and oligomer. A major obstacle to this transfer is the rather high polarity of the silica oligomers. As the oligomers are very polar due to the silanol and deprotonated silanol groups they will not get adsorbed onto the unpolar surface of the polymer spheres. To overcome the problem of separated silica growth during the Stöber process, also referred to as the 2<sup>nd</sup> nucleation process, the surface of the polymer template has to be tuned to match the polarity of silica.

In order to produce a smooth silica shell and hollow silica spheres, microscopic polystyrene (PS) particles were synthesized as polymer templates. After subsequent functionalization, the PS particles were further functionalised with silica shells and converted into silica hollow spheres after removal of the polymeric template by thermal treatment. Submicroscopic PS spheres were accessible by emulsifier-free emulsion polymerisation.<sup>24</sup> The synthesis yielded monodisperse 780 nm particles that were subsequently enlarged in a second step of swelling by

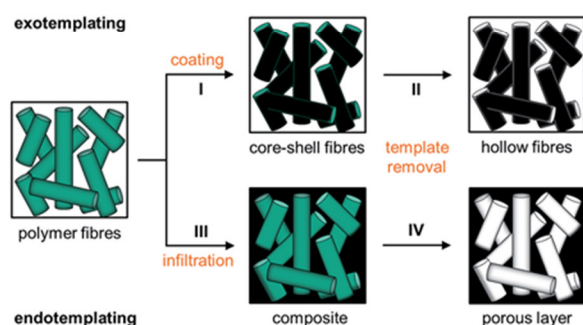


Fig. 2 Scheme of the templating processes starting from polymer fibres showing the individual topological transformation steps: the initial polymer fibre template can either be coated with a secondary material by step I creating core-shell (CS) fibres and hollow fibres are formed upon step II of template removal (exotemplating) or the interstices of the fibres can be filled with a secondary material by step III of infiltration to form a composite structure followed by step VI of template removal finally providing a porous ceramic material (endotemplating).



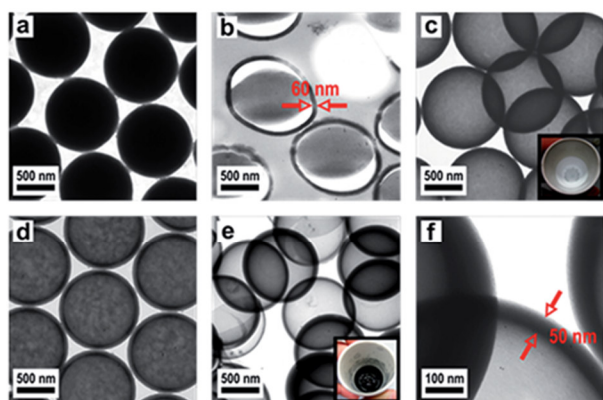


Fig. 3 TEM images of (a) bare PS spheres, (b) ultrathin section of silica-coated PS CS spheres, (c) silica hollow spheres after calcination at 550 °C (inset: photograph showing white powder of silica hollow spheres), (d) silica/carbon hybrid spheres after calcination at 750 °C, (e) carbon hollow spheres after etching with HF (inset: photograph showing black powder of carbon hollow spheres) and (f) higher magnification showing the shell thickness of carbon hollow spheres.

adding a monomer emulsion of styrene in water.<sup>25</sup> After complete monomer absorption, the swollen spheres were polymerised at elevated temperature by the continuous addition of a radical initiator. As can be seen from Fig. 3a, the synthesis yielded monodisperse spheres with an average diameter of 975 nm. In order to compatibilize the polymer particle surface for silica attachment and growth of silica shells, PS particles were isolated by centrifugation and subsequently hydrophilised by oxygen plasma treatment several times according to the method of Kim *et al.*<sup>28</sup> For introducing the silica shell to the PS particles, particles were redispersed in ethanol containing tetraethyl orthosilicate (TEOS), ammonia and water for hydrolysis and condensation of the precursor. After complete condensation of TEOS, the resulting CS structure was characterized by using TEM of ultrathin sample sections. The corresponding TEM images (Fig. 3b) prove the preparation of the CS structure. Due to the cutting of the sample with a diamond knife the structure is slightly distorted and the corresponding spheres appear deformed in TEM images. Remarkably, the smooth silica shells of 60 nm thickness are clearly visible out of these images after careful sample preparation (Fig. 3b). Hollow silica spheres could be obtained by removing the PS template simply by heating. The hybrid PS/silica particles were heated to 550 °C in the presence of oxygen. As a result, the hollow silica spheres (Fig. 3c) retained their integral structure after calcination due to the dense and smooth silica shell. The EDX spectrum in Fig. S2† shows the peaks of silica without further impurities. Obviously, heating to 550 °C is sufficient to remove the PS cores and to prepare perfect silica hollow spheres.

However, while heating the PS particles to 750 °C, a carbonized residue remained and silica hollow spheres containing pyrolysed carbon were formed (Fig. 3d). The pyrolysis of PS has been studied in detail under a variety of reaction conditions wherein particularly the influence of the

temperature on the composition of the reaction products has been observed.<sup>53</sup> Based on these studies PS decomposes according to the depolymerisation mechanism, whose main product at temperatures below 550 °C is the styrene monomer, dimer and trimer. At temperatures above 750 °C carbon is formed by the incomplete combustion of the aromatic compounds.<sup>54</sup> The temperature-dependent difference between the complete pyrolysis of PS at lower temperatures and the starting carbonization at higher temperatures was investigated for the silica/carbon hollow spheres presented herein by using TGA (Fig. S3 and S4†) and C/O elemental analysis (Table S5†). A comparison of TGA measurements in Fig. S3 and S4† as well as results from C/O elemental analysis of the products in Table S5† demonstrates that below 750 °C PS was completely removed and silica hollow spheres were formed, while heating above 750 °C, a carbonized residue remained and silica/carbon hybrid spheres were formed. The carbonization of PS inside the silica thus led to novel products which were highly feasible: the silica spheres could simply be etched with hydrofluoric acid in a subsequent step yielding monodisperse hollow carbon microspheres with a shell thickness of 50 nm (Fig. 3e and f). The EDX spectrum of the corresponding calcined and etched particles (Fig. S6†) revealed that hollow spheres composed of pure carbon were formed. The carbon produced by incomplete pyrolysis of PS was deposited inside the silica shells forming a uniform carbon layer. In this particular case, the silica shell now serves as a template for carbon. Especially noticeable is the fact that the spheres were still intact even after template removal. Our novel double-templating approach presented herein represents a unique and powerful method opening access to even and uniform carbon hollow spheres starting from monodisperse PS spherical templates. The well-structured hybrid materials were proven for feasible conversion through a combination of carbonization and template removal into carbon structure while maintaining its overall morphology. It has already been shown that hollow carbons show promising potential as electrode materials in lithium containing batteries.<sup>54,55</sup> Therefore we investigated the performance of the hollow carbon spheres (Fig. 3e and f) as conductive fillers for Li-cathode electrodes. For this purpose, we synthesized

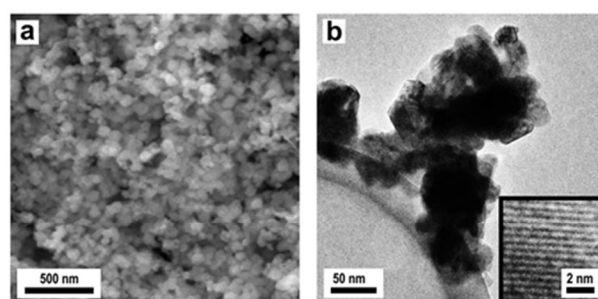


Fig. 4 (a) SEM image showing the electroactive LiCoO<sub>2</sub>/carbon hollow sphere material used as a Li intercalation cathode material and (b) TEM image of the nanocrystalline LiCoO<sub>2</sub> particles tethered onto the spherical carbon sphere surface; the inset shows a HRTEM image revealing the nanocrystalline nature of the LiCoO<sub>2</sub> particles.



nanoscaled  $\text{LiCoO}_2$  as an electroactive cathode material from the single source precursor bis( $\eta$ -1,5-cyclooctadiene)cobalt-lithium by thermal decomposition and controlled calcination as reported previously by us.<sup>35</sup> The obtained nanoscaled  $\text{LiCoO}_2$  was then intimately ground and mixed together with the hollow carbon spheres (Fig. 3e and f) acting as a conducting material. Fig. 4a shows a SEM image revealing the morphology of the  $\text{LiCoO}_2$ /hollow carbon sphere material. The composite material consists of homogeneously intermixed components.

The TEM image in Fig. 4b shows the intimate attachment of the  $\text{LiCoO}_2$  nanoparticles on the carbon shell surface of the hollow carbon particles providing an inherent and good electrical contact between both components. The high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) inset in Fig. 4b proves the nanocrystalline nature of the deposited electroactive  $\text{LiCoO}_2$  material. As can be seen from Fig. 4b, the carbon capsules provide a thick and dense continuous carbon wall (about 50 nm) which allows for a high electrical conductivity. Finally, an additional binder was added to ensure good long term adhesion of the active materials in the assembled cell setup (ratio: 80/10/10 w/w/w  $\text{LiCoO}_2$ /carbon/binder). The electrochemical cycling behavior (charging/discharging) is shown in Fig. 5. The observed charge/discharge cycles of assembled cells differed significantly if all composite cathode materials were intimately ground before cell assembly or when assembled without intense mixing and grinding before. This fact can be attributed to a better contact of the active materials within the final battery cathode. Devices with ground and without ground material compositions however showed a comparable and quite typical steep capacity loss during the first two cycles due to the well-known formation of the solid electrode interface (SEI) layer.

After the first two cycles the initial capacity of  $70 \text{ mA h g}^{-1}$  decreases to about  $55 \text{ mA h g}^{-1}$  after 20 cycles for the cathode composed of the ground material and from 55 to  $36 \text{ mA h g}^{-1}$  for the not ground  $\text{LiCoO}_2$ /carbon shell cathode material. Interestingly, the spherical carbon shell material showed the

same ability acting as a good conductive component as the commercial Super P@Li from TIMCAL used in a previous study with the same precursor under the same conditions.<sup>34,35</sup> The overall capacity loss observed was  $1.05 \text{ mA g}^{-1}$  per cycle (for ground and not ground material) and thus it corresponds nicely to values observed previously for the  $\text{LiCoO}_2$  active material on commercial TIMCAL.<sup>34,35</sup>

It should be mentioned that previous studies focussed on independent methods for the fabrication of spherical hollow carbon precursors. From a synthetic point of view silica/polymer particle endotemplating approaches are valuable methods for this purpose.<sup>55,56</sup> These techniques have proven that it is possible to adjust the inner diameter, the shell thickness and the morphology of such spherical hollow carbon spheres which has allowed their application in gas-adsorption,<sup>57</sup> and catalysis.<sup>58</sup>

### 3.3 Fibres and hollow fibres (1D)

In the next step hollow silica fibres were prepared according to strategies I and II (Fig. 2) analogous to the coating process described above for PS particles. Therefore, microscopic PS fibres were prepared by electrospinning.<sup>26</sup> A SEM image of a fleece of randomly stacked PS fibres, spun from PS solution in THF/DMF, is shown in Fig. 6a. Thick fleeces of uniform PS fibres with an average diameter of  $2.4 \mu\text{m}$  could be obtained. The PS fibres were dried and subsequently hydrophilised in a rf-oxygen plasma, in order to match the polarity of the Stöber silica, before the fibres were coated with a silica shell in the Stöber process (in the same way as for the polymer particles).

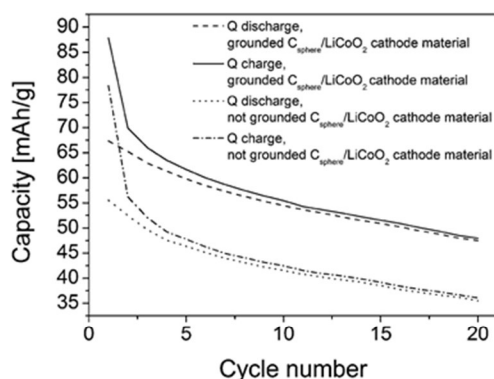


Fig. 5 Charge and discharge capacity as a function of the cycle number of  $\text{LiCoO}_2$ /spherical carbon cathode material. The notation "ground" denotes samples in which all cathode components were intimately ground and mixed mechanically prior to electrochemical cathode cell preparation. The notation "not ground" denotes samples which are just mixed together without further grinding.

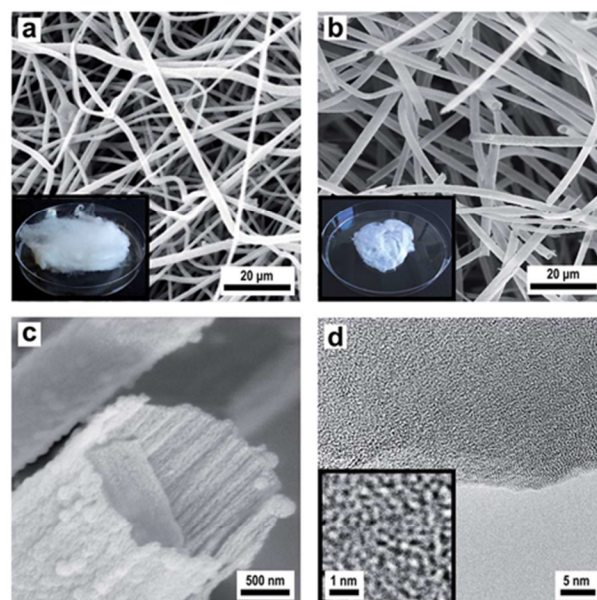


Fig. 6 SEM images of (a) bare PS fibres (inset: photograph of the electrospun PS fibre fleece), (b) silica hollow fibres after calcination at  $750^\circ\text{C}$  (inset: photograph of the silica hollow fibre fleece) and (c) higher magnification showing the morphology of silica hollow fibres. (d) HRTEM image showing the amorphous structure of silica walls.



For this purpose the polymer fibres were incorporated into ethanol in which the silica shell was condensed *in situ* to the fibre surface from the TEOS precursor. In contrast to coating of PS spheres a significant amount of free silica particles was formed, so the fleeces had to be purified after silica deposition by washing with ethanol. After drying, the PS/silica CS composite fibres were slowly heated in the presence of oxygen in order to complete the silica formation and to stabilize the structure further. Simultaneously, the inorganic coating of the composite material is transferred into a green body followed by final calcination at 750 °C which removes the PS template completely and results in the formation of hollow fibres (Fig. 6b). A comparison of Fig. 6a and b demonstrates that the fleece-like superstructure remained fully intact over all preparation steps, whereas a hollow fibre structure was generated on the microscopic level. As can be seen from the SEM image (Fig. 6c), the wall of the silica tubes with a thickness of approximately 200 nm is composed of intimately nucleated individual silica particles. The EDX spectrum in Fig. S7† proves that silica was formed. The HRTEM image in Fig. 6d reveals that the silica tubes are composed of amorphous silica.

It should be mentioned that our synthesis strategy described herein is similar to the techniques previously reported but together with the new results presented herein allows a most current overview of techniques and methods of polymer templating strategies.<sup>49,51</sup> Therefore, in the following section we will introduce a novel double templating approach starting from such electrospun fiber templates which will significantly widen the scope of so far established protocols in order to obtain new well-defined tubular-structured carbon-based membranes.

### 3.4 Porous layers with channel and tubular structured pores (2D)

For the preparation of porous membranes featuring channel and tubular structured pores according to strategies III and IV (Fig. 2), fibre fleeces were infiltrated with a sol-gel precursor solution for silica. As a template, fleeces of PMMA fibres were used as PMMA completely depolymerises in air at temperatures higher than 215 °C. Hence, PMMA is another suitable template which can be removed completely under mild conditions. A SEM image of a fleece of PMMA fibres, spun from PMMA solution in acetone-DMF (Fig. 7a), revealed uniform fibres with an average diameter of about 800 nm. Porous layers from these fibre fleeces were prepared by infiltration *via* spray coating with an ethanolic sol-gel precursor solution of TEOS containing a small amount of hydrochloric acid. The precursor solution was allowed to stand for 10 minutes in order to start the condensation process prior to spraying this silica sol as an aerosol. Obviously, the increasing degree of infiltration was evident in the increase of transparency, which indicated that more and more interstices between individual polymer fibres were filled with the precursor solution. After drying, the infiltrated fibre fleeces were slowly heated to 450 °C in air whereby the silica precursor condensed completely forming a green body ceramic and the PMMA template was burnt out resulting in the formation of a membrane like structure in which the formed dense

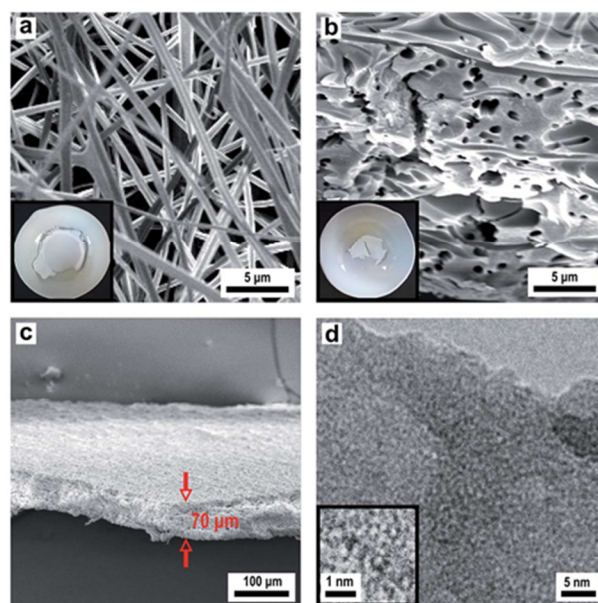


Fig. 7 SEM images of (a) bare PMMA fibres (inset: photograph of the electrospun PMMA fibre fleece), (b) cross-section of a negative silica replica with channel pores after calcination at 450 °C (inset: photograph of a porous silica replica layer) and (c) lower magnification showing the thickness of the porous silica membrane. (d) HRTEM image showing the amorphous structure of the silica matrix.

ceramic is randomly pervaded with pores. This material thus represents a negative replica of the initial polymeric fibrous morphology. Fig. 7b presents a SEM image of a silica membrane with tubular structured pores with an average pore diameter of 600 nm. The SEM image in Fig. 7c proves the overall morphology of a macroscopically sized porous membrane of silica with a uniform thickness of 70 µm. The obtained microstructure of the silica material is completely amorphous as revealed by HRTEM (Fig. 7d) while the corresponding EDX spectrum shown in Fig. S8† shows only signals for silicon and oxygen. The overall templating process employed herein should

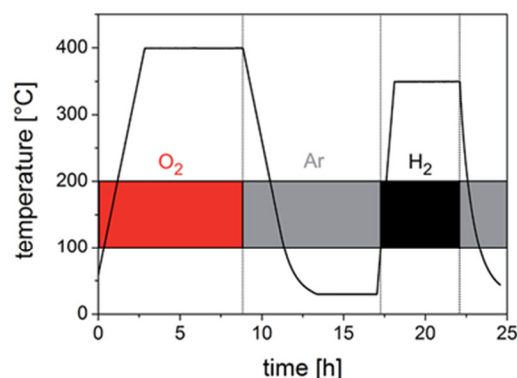


Fig. 8 Calcination and reduction profile for the generation of Cu nanoparticles from the Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> precursor on a microporous silica membrane (Cu@SiO<sub>2</sub>).

certainly allow for a broader applicability while allowing us to employ different inorganic sols in this process.

To prove the functionality of the porous silica membrane obtained by the replicating process we first generated nano-scaled Cu particles on the silica membrane by an impregnation/calcination/reduction process using  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  as a precursor and subsequently employed this material (termed  $\text{Cu@SiO}_2$  hybrid material) in a catalytic reaction. Fig. 8 shows the temperature vs. time profile for the silica-supported Cu catalyst ( $\text{Cu@SiO}_2$ ) generation from the precursor onto the silica membrane.

Characterization of the obtained  $\text{Cu@SiO}_2$  hybrid material by XRD revealed the formation of nanoscaled Cu (see Fig. S9†). Besides metallic Cu no other copper containing phases are present in the initial catalyst. Characterization by TEM (Fig. 9a and b) reveals a homogeneous deposition of the Cu particles on the porous silica. However, the metallic Cu particles show a broad size distribution with particle diameters in the range between 50 and 100 nm.

The  $\text{Cu@SiO}_2$  system was then tested for its catalytic performance in the partial oxidation of ethanol to acetaldehyde (eqn (1)):

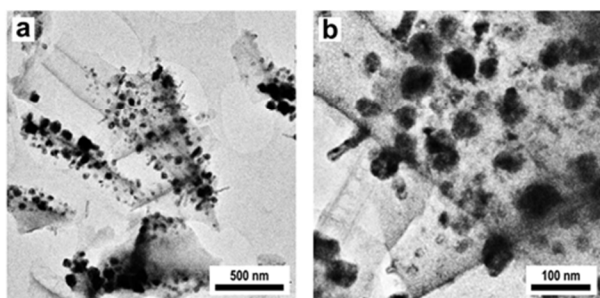


Fig. 9 TEM images of Cu nanoparticles on a microporous silica membrane at (a) low and (b) higher magnification deposited by a three step impregnation/calcination/reduction process using  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  as a precursor.

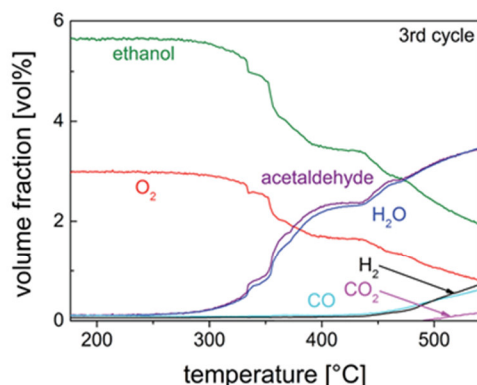


Fig. 10 Volume fraction as a function of reaction temperature for the third cycle of the TP partial oxidation reaction of ethanol on 10 mg of pre-reduced  $\text{Cu@SiO}_2$  catalyst ( $\text{EtOH-O}_2 = 2/1$  mol/mol).

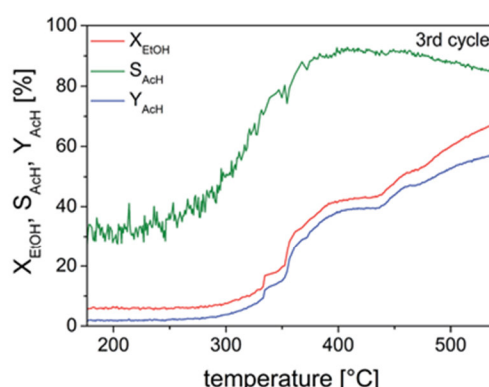
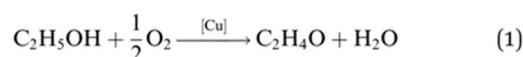


Fig. 11 Selectivity of acetaldehyde ( $S_{\text{AcH}}$ ), conversion percentage of ethanol ( $X_{\text{EtOH}}$ ) and yield of acetaldehyde ( $Y_{\text{AcH}}$ ) as a function of temperature for the TP-reaction of ethanol on 10 mg of pre-reduced  $\text{Cu@SiO}_2$  catalyst.



Studies on the oxidation of methanol and ethanol on  $\text{Cu}(110)$  showed that  $\text{Cu}(0)$  was especially active when it was partially oxidized to a substoichiometric composition.<sup>59,60</sup> Nanoscaled  $\text{Cu}(i)$  and  $\text{Cu}(ii)$  oxides were also active, when dispersed on  $\text{ZnO}$  or  $\text{MWCNTs}$ .<sup>36</sup> The catalyst activity and selectivity of our  $\text{Cu@microporous silica}$  membrane material towards different products is given in Fig. 10. Fig. 11 shows the conversion rate, selectivity and yield of the catalyst system with respect to acetaldehyde. Remarkably, in the temperature-programmed (TP)-reaction experiment an abrupt increase in the catalyst activity is observed at about 375 °C.

Indeed, for partial methanol oxidation it is well known that such an enhanced catalyst activity coincides with transformation of the oxidic phase to the suboxidic/metallic phase as observed by the O K- and Cu L3-NEXAFS spectra.<sup>61</sup> Thus, it is very reasonable to assume a similar phase change for the originated zerovalent Cu particles deposited on the porous silica membranes ( $\text{Cu@SiO}_2$  material). Indeed we have already shown that pure  $\text{Cu}(0)$  species is not active towards oxidation of ethanol.<sup>36</sup> However, in the presence of oxygen,  $\text{Cu}_2\text{O}$  besides  $\text{Cu}(0)$ , which remains still present, is formed and presenting the active catalyst.<sup>36</sup>

We also studied the deposition of carbon within the pores of the silica membranes *via* a chemical vapour deposition (CVD) process to obtain porous carbon based membranes. Here the porous silica serves as a template for carbon deposition. As a precursor for carbon, propene was used which is decomposed at elevated temperature. At 700 °C, the carbon was deposited from the gas-phase covering the surface of the channels (Fig. 12b). After carbon deposition, the silica matrix is etched with HF completely leaving a dense fleece of hollow carbon fibres (Fig. 12c). A comparison of Fig. 12a and c confirms that the macroscopic structure of the porous silica layer as well as the microscopic pore structure remained intact. It is well known



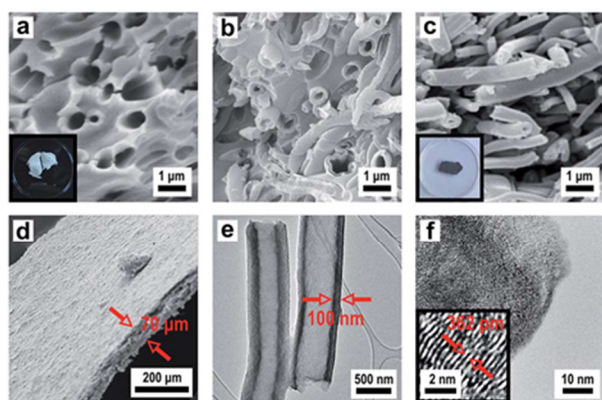


Fig. 12 SEM images of the (a) silica membrane with channel pores (inset: photograph of the silica membrane), (b) silica/carbon composite after carbon deposition via CVD at 700 °C, (c) fleece of carbon hollow fibres after etching with HF and subsequent graphitization at 1600 °C (inset: photograph of the carbon hollow fibre fleece) and (d) lower magnification showing the thickness of the carbon membrane with tubular structured pores. (e) TEM image of carbon hollow fibres showing the wall thickness and (f) HRTEM image showing the turbostratic multi-layered graphitic structure along the tube axis.

that carbon deposition from propene at 700 °C leads to low graphitization. Therefore after removal of the silica template, the as obtained porous carbon structure was subsequently graphitized at 1600 °C to increase the degree of graphitization. The corresponding EDX spectrum is shown in Fig. S10† which only shows the signal for carbon. Fig. 12d shows a porous carbon membrane with a uniform thickness of 70 μm that is composed of hollow carbon fibres. The TEM image of these hollow carbon fibres revealed an average wall thickness of about 100 nm (Fig. 12e). The HRTEM image shows the turbostratic multi-layered graphitic structure with its orientation along the tube axis (Fig. 12f).

By the synthesis protocol described herein we were able to produce well-defined carbon membranes containing tubular-structured pores. This was achieved by starting from PMMA fibre templates by applying a double-templating approach as a structure-guiding platform. As a result, porous carbon was formed featuring a fibrous superstructure. Based on their unique microstructure we assume the great potential of the carbon membranes prepared herein for future applications such as *e.g.* gas sensors or water purification materials.

### 3.5 Colloidal crystals and 3DOM materials (3D)

Monodisperse spheres were assembled to form colloidal crystals according to strategies III and V (Fig. 1), either by controlled drying of their dispersion, which leads to porous colloidal crystals, or by shearing their melt, which leads to compact colloidal crystals. After infiltration of the porous structure with fluidic sol-gel precursor solution according to strategy IV (Fig. 1) and subsequent template removal of the corresponding compact colloidal crystals, the structures were converted into 3DOM solids (VI in Fig. 1). All of these crystalline structures feature Bragg reflection colours evidencing the homogeneous

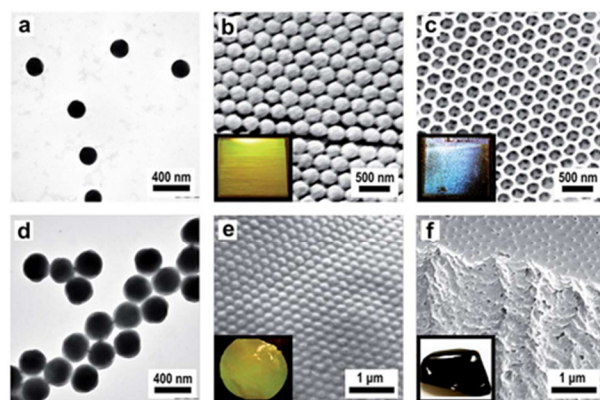


Fig. 13 (a) TEM image of bare PMMA spheres, (b) SEM image of PMMA porous colloidal crystals showing the surface-parallel hexagonally arranged (111) plane (inset: photograph of a PMMA colloidal crystal showing strong yellow reflection color) and SEM image of the silica inverted 3DOM structure after calcination at 450 °C (inset: photograph of 3DOM silica showing strong blue reflection color). (d) TEM image of PMMA/PSAN CS spheres, (e) SEM image of the compact colloidal crystalline structure of PMMA/PSAN CS spheres showing the surface parallel (111) plane of PMMA spheres embedded in the PSAN matrix (inset: photograph of a PMMA/PSAN colloidal crystal revealing strong yellow reflection color) and (f) SEM image of the cross-section of carbon 3DOM structure after carbonization at 400 °C (inset photograph of monolithic 3DOM carbon).

domain sizes. For this purpose, submicroscopic PMMA spheres were synthesized by seeded and stepwise emulsion polymerisation. Firstly, the core size was adjusted by using emulsion polymerisation protocols to obtain PMMA particles of 210 nm size which could be proven by TEM investigations (Fig. 13a). Moreover, it was necessary to cross-link the PMMA particles sufficiently by the addition of bifunctional allyl methacrylate (ALMA) to keep their shape integer over all preparation steps. These monodisperse PMMA particles were used to prepare colloidal crystals by the method of vertical deposition (IV in Fig. 1). A glass slide was therefore vertically immersed into the diluted aqueous dispersion of the polymer particles. The dispersion was then left to dry at 50 °C for several days and the spheres deposited onto the slide accompanied by crystallization. As can be seen from the SEM image (Fig. 13b), the spheres crystallized very nicely and the fcc lattice was oriented such that its hexagonal (111) plane covers the slide. By this method, layers of about 50 planes were obtained, so the overall film thickness was approximately 10 μm. Problems occur with these colloidal crystals that they are inherently porous and full of cracks as already mentioned above. However, optical properties were only slightly affected by the cracks of the crystals, but the mechanical stability was low due to the highly porous texture. Already slight abrasion can destroy the structure. If taken with care, the PMMA colloidal crystal structure can be infiltrated with a freshly prepared silica sol-gel solution of ethanol, TEOS, HCl and water which can be spray-cast into the structure. Similar to the procedure described for the infiltration of PMMA fibres, the increasing transparency of the structure was evident, which again indicated that these were well wetted by the silica



precursors. After drying, the structure was slowly heated to 450 °C in air, whereby the silica precursor was condensed to provide a stable matrix while simultaneously removing the PMMA spheres yielding a so-called inverse colloidal crystal replica. This procedure turned the porous colloidal crystal into a 3DOM silica structure. As can be seen from the SEM image in Fig. 13c, the local crystal structure of ordered air pores embedded in the silica matrix is almost perfectly aligned and the inverted 3DOM structure reproduces the fcc lattice of the polymer template almost completely. The corresponding EDX spectrum is presented in Fig. S11† showing signals for silicon and oxygen. In each pore of the structure, three connecting channels to the deeper pores can be seen which are formed from the contact points of PMMA spheres in the colloidal crystal template.

The vast majority of 3DOM structures were accessible by multi-step processes, which involve (self)assembly of colloidal spheres into colloidal crystals, followed by infiltration of the structure with precursor solution and removing the colloidal crystal template by dissolution or thermal decomposition. By using this technique, various 3DOM structures have already been fabricated, whose structural and compositional diversity has recently been highlighted by Stein *et al.*<sup>62</sup> Similar conformal structures consisting of porous carbon can be obtained as a result of colloidal crystal infiltration with different carbon precursors and subsequent template removal.<sup>63,64</sup> 3DOM carbons are promising candidates for various applications and their potential in applications such as lithium-ion batteries, catalysis and hydrogen storage has already been proven.<sup>65</sup> However, the multi-step approach towards 3DOM carbons has several drawbacks: small-sized, fragile and cracked carbon structures often featuring an ill-defined composition were often obtained, which greatly affects the materials properties and hence limits their technological potential.

In our approach, compact, stable and monocrystalline colloidal crystals were obtained by the method of melt-shear (V in Fig. 1). This technique relies on the fact that monodisperse particles always tend to crystallize under shear. This ordering effect of shear is particularly strong in melts of core-shell (CS) particles that are usually composed of a cross-linked, rigid PS core and a surface-anchored meltable polyacrylate shell. For this process, the cross-linked PMMA spheres depicted in Fig. 13a were functionalized with a meltable shell, with the intrinsic capability for subsequent carbonization. Concurrently, PMMA can easily be removed to form a 3DOM carbon structure. The main obstacle of the thermal degradation of the cores is that the softening and flowing of the matrix must be prevented during pyrolysis of the matrix to form a highly ordered 3DOM structure of pyrolytic carbon. For the preparation of compact colloidal crystals in the melt flow process, however, this is a basic prerequisite. To overcome that problem, stabilization of the structure was achieved by cross-linking the matrix during the pyrolysis by using CS spheres with cores made of cross-linked PMMA and shells made of styrene-acrylonitrile resin (PSAN) with high acrylonitrile content. From polyacrylonitrile (PAN) it is known that conjugated unsaturated carbon-rich polymers are formed by intramolecular cross-linking during oxidative thermal treatment at temperatures of 200–300 °C.<sup>66,67</sup> Due to the stability

of the pre-carbonized polymers, PAN can be completely carbonized in the absence of oxygen by further heat treatment at 400–1200 °C, without the loss of the superstructure. This advantage is used in industrial grade processes for the production of high-quality carbon fibres and films. In addition, Tamai *et al.* could already produce disordered carbon structures by pyrolysis of PSAN spheres composed of a styrene-rich core and acrylonitrile-rich shell.<sup>68</sup> At temperatures between 400 and 1000 °C, the decomposition of PS, the cross-linking of PAN and formation of carbon structures of the spheres took place.

CS spheres with cross-linked rigid cores and surface-anchored PSAN shells were synthesized using semi-continuous and stepwise emulsion polymerisation. As cores, the cross-linked PMMA particles shown in Fig. 13a were used and acrylonitrile and styrene in a ratio of 70/30 (w/w) were continuously added to obtain the matrix-forming meltable PSAN shell. The outer shell was partially grafted to the cores due to the cross-linking agent containing cores. Here, we took advantage of the PSAN shell to generate compact colloidal crystals of PMMA spheres embedded in a PSAN matrix with the intrinsic capability for subsequent carbonization reaction. This feature enabled one to process the spheres at temperatures lower than the ceiling temperature of the cores. The controlled build-up of the CS spheres was verified by TEM investigations. Comparison of TEM images of PMMA cores in Fig. 13a and PMMA/PSAN CS spheres in Fig. 13d clearly shows that the particles were enlarged from 210 to 300 nm. The growth of the spheres was in excellent agreement with expectations proving that monodisperse CS spheres consisting of a PMMA core and a 45 nm thick PSAN shell were formed. The shell consisted of PS<sub>30</sub>AN<sub>70</sub> revealing a glass transition temperature of 120 °C. Hence, the CS particles had the consistency of a hard solid at room temperature enabling the material to flow in the press after melting at 180 °C. For the melt-shear process the coagulated and dried particles were melted and then forced in a press to flow outwards between the plates, whereby they were strongly sheared and crystallized nicely. This led to compact colloidal crystal disks with a diameter of 12 cm revealing an excellent monocrystal quality in which the fcc lattice is uniformly oriented in the radial direction. The disks could be prepared with 0.1–1 mm thickness, small or large, free or on substrates. But nevertheless the PMMA cores were able to maintain their shape during the melt-shear process. In this process, spheres were continuously deposited forming arranged layers of the (111) planes, parallelly aligned to the sample surface. The precise arrangement of the surface parallel (111) planes could be seen in SEM investigations of the corresponding film samples (Fig. 13e). PMMA cores, precisely arranged in hexagonal layers of the (111) plane, embedded in the PSAN matrix are evidenced. Although this film was prepared by melt-shear processing at  $T = 180$  °C, *i.e.* above the glass transition of the PMMA cores, particles have not been deformed. Thus obtained highly ordered colloidal-crystalline structures could be stabilized in a subsequent cross-linking and carbonization step, leading to 3DOM carbon structures. The corresponding EDX spectrum is shown in Fig. S12† which only shows the signal for carbon. Fig. 13f shows the SEM image of the film after



carbonization at 400 °C. In the areas in which PMMA particles were placed, ordered air pores were visible after carbonization. The colloidal crystalline superstructure of the PMMA-PSAN CS particles could therefore be completely converted into porous 3DOM carbon in one simple step.

### 3.6 Micro-structured high temperature ceramics

The described template synthesis protocols, which have been designed for silica and carbon structures, can even be transferred to other application oriented high-performance ceramics which have potential *e.g.* as ion conducting or high-temperature membranes. Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is an interesting candidate for a variety of applications in solid state ionics such as oxygen sensors<sup>69</sup> or fuel cell membranes<sup>70</sup> because it has the ability to allow oxygen ions to move through the host structure at high temperatures. This high ionic conductivity makes it one of the most useful electro-ceramics. There is also growing interest on high-performance silicon carbide ceramics which are widely used in high-temperature/voltage semiconductor electronics because its high thermal conductivity, high electrical breakdown strength and reasonably high electron mobility make it more promising than silicon for high-powered devices requiring high-temperature operation.<sup>71</sup>

As a precursor for YSZ ( $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ) with an exact composition of  $(\text{ZrO}_2)_{0.84}/(\text{YO}_{1.5})_{0.16}$ ,  $\text{ZrOCl}_2$  and  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  were used in an appropriate stoichiometric ratio of 0.84/0.16 (mol/mol). The thus prepared sol-gel precursor solution in ethylene glycol was

sprayed as an aerosol onto a PMMA fibre mat. For removing ethylene glycol the composite was dried for several days in an oven at 50 °C before the obtained film was slowly heated to 600 °C in air to allow for formation of the green body ceramic which is then converted to the final ceramic material. Fig. 14a presents an SEM image of a porous YSZ membrane with a uniform thickness of 70 µm. As described before, the PMMA fleece structure (Fig. 7a) was decomposed after final calcination leaving a porous membrane with irregular pore channels representing the negative replica of the polymeric fibrous structure (Fig. 14b). The HRTEM image in Fig. 14c proves a polycrystalline layer of YSZ and the EDX spectrum in Fig. S13† shows only a very small remainder of carbon. The selected area electron diffraction (SAED) pattern demonstrates the high crystallinity of the obtained material (Fig. 14d). The YSZ phase corresponds to the cubic  $\text{ZrO}_2$  structure ( $Fm\bar{3}m$ ). The YSZ membrane is of polycrystalline nature consisting of small crystallites with a diameter of 5–10 nm.

In another example how those porous silica membranes obtained by the template technique can be employed in a unique manner we have studied a modified Acheson type process for the synthesis of silicon carbide (eqn (2)):



We employed the previously described silica/carbon composite membrane (see Fig. 12b) and heated it under

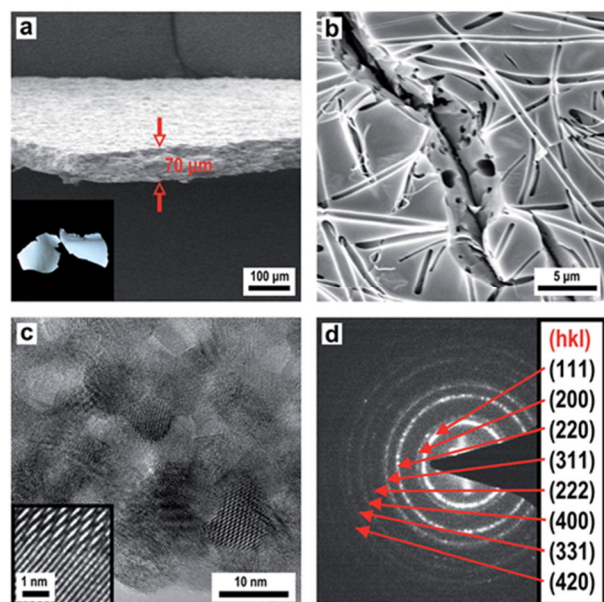


Fig. 14 SEM images of (a) the YSZ membrane after calcination at 600 °C showing the thickness of the porous layer (inset: photograph of the YSZ membrane) and (b) higher magnification of the surface and cross-section of the YSZ membrane with irregular channel pores representing a negative replica of the polymeric fibrous structure. (c) HRTEM image showing the polycrystalline structure of the YSZ matrix (inset: superimposed Moiré pattern of overlaid crystallites) and (d) SAED pattern of YSZ corresponding to the cubic  $\text{ZrO}_2$  structure.

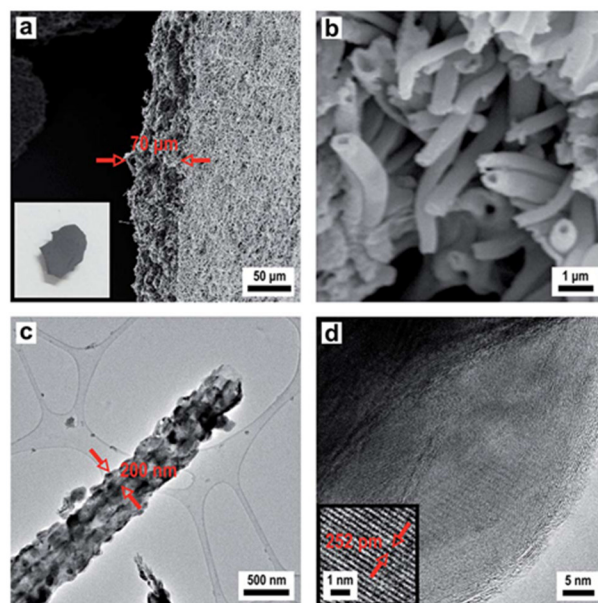


Fig. 15 SEM images of (a)  $\beta$ -SiC membrane after thermal conversion of the silica/carbon hybrid structure at 1600 °C showing the thickness of the porous layer (inset: photograph of the SiC membrane) and (b) higher magnification of the cross-section of the  $\beta$ -SiC membrane with tubular structured pores representing a negative replica of the channel like pore system of the silica membrane. (c) TEM image of a SiC hollow fibre showing the morphology and thickness of the  $\beta$ -SiC hollow fibre walls and (d) HRTEM image revealing a crystalline  $\beta$ -SiC composition of the tube walls.



vacuum to 1600 °C. This results in formation of  $\beta$ -SiC, which is the stable phase of SiC formed below 2000 °C,<sup>72</sup> while keeping the morphology of the material intact. Again a porous ceramic with a thickness of 70  $\mu$ m is formed (Fig. 15a) which is in accordance with the thickness of the electrospun polymer fleece used as a template. Fig. 15b shows a SEM image of the obtained hollow SiC fibres after conversion in the Acheson type process. A comparison of Fig. 12b and 15b demonstrates that the silica matrix is completely degraded after the thermal conversion at 1600 °C. The fleece type structure containing a channel like pore system composed of hollow fibres is retained. The TEM and HRTEM images (Fig. 15c and d) prove the highly crystalline nature of the SiC with a fibre diameter of around 500 nm and a tube wall thickness of around 200 nm. The HRTEM image as well as the EDX spectrum revealed a crystalline  $\beta$ -SiC composition of the tube walls (Fig. 15 and S14†). To summarize our approach represents a unique method for obtaining porous, macroscopically sized SiC membranes starting from a polymeric/inorganic hybrid material and converting that by a solid state reaction into  $\beta$ -SiC while maintaining its overall morphology.

## 4. Conclusions

In this contribution, we have presented efficient synthetic concepts for the synthesis of well-defined polymer-templated inorganic structures with a hierarchical 0D, 1D, 2D and 3D nano/microstructure. Structures of lower dimensions such as polymeric core-shell particles and fibres were incorporated and arranged into hierarchical composite materials with 2D or 3D architectures such as membranes, inorganic fibrous mats or 3DOM structures. This approach allows excellent control over their chemical composition as well as structural integrity during all processing steps. It has been proven that the explored methodologies leading to the polymer-based template structures are of wider applicability and thus are highly feasible for the formation of functional and multidimensional inorganic structures. The synthetic strategies and protocols developed herein have been exemplarily applied to the formation of functional inorganic materials, such as silicon carbide ( $\beta$ -SiC) and yttria-stabilized zirconia (YSZ), emphasizing indeed the generality of the presented concepts. The general pathways for the controlled build-up of nano- and micro-scaled structures based on polymer templates may thus provide a facile and versatile route to an even larger variety of organic/inorganic materials offering a wide range of possible applications in the fields of catalysis, separation, sensors, optics, and biomedicine. Exemplarily we have shown the applicability of the newly obtained materials in heterogeneous catalysis (partial ethanol oxidation) and energy applications (Li-ion batteries).

## Acknowledgements

The authors acknowledge technical support of Dr Jörg Engstler and Dipl. Ing. T. Heinlein (TEM and HRTEM support through the ERC-TU1 grant). MG and CGS thank Claudia Fasel (Department of Materials Science, TU Darmstadt) for

performing the C/O elemental analysis. CC acknowledges technical advice during the catalysis experiments by Dr Alfons Drochner. The authors thank Prof. W. Ensinger (Department of Materials Science, TU Darmstadt) for providing the sputter coater used for SEM sample preparation. CGS and MG are supported by the LOEWE program and the cluster network SOFT CONTROL funded by the state of Hesse.

## Notes and references

- 1 L. Christodoulou and J. D. Venable, *JOM*, 2003, **55**, 39–45.
- 2 M. E. Davis, *Nature*, 2002, **417**, 813–821.
- 3 C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1025–1102.
- 4 Y. Zhao and L. Jiang, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 3621–3638.
- 5 D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko and E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 389–458.
- 6 G. M. Whitesides, *Small*, 2005, **1**, 172–179.
- 7 Y. Piao, A. Burns, J. Kim, U. Wiesner and T. Hyeon, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 3745–3758.
- 8 S. Kaur, M. Gallei and E. Ionescu, *Adv. Polym. Sci.*, 2014, DOI: 10.1007/12\_2014\_282.
- 9 F. Schüth and W. Schmidt, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 629–638.
- 10 A. Stein, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 763–775.
- 11 T. Shimizu, M. Masuda and H. Minamikawa, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1401–1443.
- 12 A. Thomas, F. Goettmann and M. Antonietti, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 738–755.
- 13 M. Llusar and C. Sanchez, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 782–820.
- 14 J. K. Sahoo, M. N. Tahir, A. Yella, T. D. Schladt, S. Pfeiffer, B. Nakhjavan, E. Mugnaioli, U. Kolb and W. Tremel, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 3534–3539.
- 15 R. K. Joshi and J. J. Schneider, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5285–5312.
- 16 L. Yang, Z. Wang, Y. Ji, J. Wang and G. Xue, *Macromolecules*, 2014, **47**, 1749–1756.
- 17 D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu and M. Gallei, *Langmuir*, 2014, **30**, 1204–1209.
- 18 X. W. Lou, L. A. Archer and Z. Yang, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 3987–4019.
- 19 R. A. Caruso and M. Antonietti, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3272–3282.
- 20 G. J. d. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau and J. Patarin, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 4093–4138.
- 21 C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty and L. Nicole, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 682–737.
- 22 A. Greiner and J. H. Wendorff, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 5770–5805.
- 23 S. Agarwal, A. Greiner and J. H. Wendorff, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 2863–2879.
- 24 J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho and R. H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.*, 1974, **252**, 464–471.
- 25 W. Wohlleben, F. W. Bartels, M. Boyle and R. J. Leyrer, *Langmuir*, 2008, **24**, 5627–5635.
- 26 S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, 2002, **35**, 8456–8466.
- 27 C. Graf and A. v. Blaaderen, *Langmuir*, 2002, **18**, 524–534.

- 28 H. Li, C. S. Ha and I. Kim, *Langmuir*, 2008, **24**, 10552–10556.
- 29 C. C. Chen, M. M. Nasrallah and H. U. Anderson, *Solid State Ionics*, 1994, **70**, 101–108.
- 30 P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang and V. L. Colvin, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 2132–2140.
- 31 T. Ruhl and G. P. Hellmann, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**, 3502–3505.
- 32 C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann and M. Rehahn, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 2309–2318.
- 33 C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn and M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 10623–10632.
- 34 A. D. Roberts, X. Li and H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 4341–4356.
- 35 J. P. Khandari and J. J. Schneider, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 4591–4594.
- 36 J. Khandari, C. Contiu, J. Engstler, R. C. Hoffmann, J. J. Schneider, A. Drochner and H. Vogel, *Nanoscale*, 2011, **3**, 1102–1112.
- 37 M. Chen, L. Wu, S. Zhou and B. You, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 801–806.
- 38 L. Zhang, M. D'Acunzi, M. Kappl, G. K. Auernhammer and D. Vollmer, *Langmuir*, 2009, **25**, 2711–2717.
- 39 X. Cheng, M. Chen, L. Wu and G. Gu, *Langmuir*, 2006, **22**, 3858–3863.
- 40 Z. Deng, M. Chen, G. Gu and L. Wu, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 16–22.
- 41 B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K. H. Sandhage and J. Aizenberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2010, **107**, 10354–10359.
- 42 Y. Vasquez, M. Kolle, L. Mishchenko, B. D. Hatton and J. Aizenberg, *ACS Photonics*, 2014, **1**, 53–60.
- 43 T. Ruhl, P. Spahn and G. P. Hellmann, *Polymer*, 2003, **44**, 7625–7634.
- 44 O. L. J. Pursiainen, J. J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn and T. Ruhl, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 1484–1487.
- 45 C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann and M. Gallei, *Langmuir*, 2013, **29**, 11275–11283.
- 46 C. E. Finlayson, P. Spahn, D. R. Snoswell, G. Yates, A. Kontogeorgos, A. I. Haines, G. P. Hellmann and J. J. Baumberg, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1540–15444.
- 47 A. I. Haines, C. E. Finlayson, D. R. Snoswell, P. Spahn, G. P. Hellmann and J. J. Baumberg, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, OP305–OP308.
- 48 D. Li and Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1151–1170.
- 49 J. Patzsch and J. J. Schneider, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 1451–1460.
- 50 R. A. Caruso, J. H. Schattka and A. Greiner, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1577–1579.
- 51 J. J. Schneider, M. Naumann, C. Schäfer, A. Brandner, H. J. Hofmann and P. Claus, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2011, **2**, 776–784.
- 52 A. Thomas and M. Antonetti, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**, 763–766.
- 53 T. Faravelli, M. Pincioli, F. Pisano, G. Bozzano, M. Dente and E. Ranzi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2001, **60**, 103–121.
- 54 J. Wang, Y. Levendis, H. Richter, J. Howard and J. Carlson, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 3541–3552.
- 55 F. Su, X. S. Zhao, Y. Wang, L. Wang and J. Y. Lee, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4413–4419.
- 56 R. J. White, K. Tauer, M. Antonietti and M.-M. Titirici, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 17360–17363.
- 57 S. Feng, W. Li, Q. Shi, Y. Li, J. Chen, Y. Ling, A. M. Asiri and D. Zhao, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 329–331.
- 58 X. Fang, J. Zang, X. Wang, M.-S. Zheng and N. Zheng, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 6191–6197.
- 59 E. Wachs and J. Madix, *J. Catal.*, 1978, **53**, 208–227.
- 60 E. Wachs and J. Madix, *Appl. Surf. Sci.*, 1978, **1**, 303–328.
- 61 A. Knop-Gericke, M. Hävecker, T. Schedel-Niedrig and R. Schlögl, *Top. Catal.*, 2001, **15**, 27–34.
- 62 A. Stein, B. E. Wilson and S. G. Rudisill, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2763–2803.
- 63 T. N. Hoheisel, S. Schrettl, R. Szilluweit and H. Frauenrath, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6496–6515.
- 64 A. Stein, Z. Wang and M. A. Fierke, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 265–293.
- 65 B. Fang, J. H. Kim, M.-S. Kim and J.-S. Yu, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 1397–1406.
- 66 C. L. Renschler, A. P. Sylwester and L. V. Salgado, *J. Mater. Res.*, 1989, **4**, 452–457.
- 67 J. Pospisil, M. Samoc and J. Zieba, *Eur. Polym. J.*, 1998, **34**, 899–904.
- 68 H. Tamai, T. Sumi and H. Yasuda, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **177**, 325–328.
- 69 R. Ramamoorthy, P. K. Dutta and S. A. Akbar, *J. Mater. Sci.*, 2003, **38**, 4271–4282.
- 70 B. C. H. Steele and A. Heinzl, *Nature*, 2001, **414**, 345–352.
- 71 M. Bhatnagar and B. J. Baliga, *IEEE Trans. Electron Devices*, 1993, **40**, 645–655.
- 72 A. F. Hollemann and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, 1995.



### 7.2.3. Stimuli-responsive Kolloidkristallfilme

In dem folgenden Abschnitt wird eine einfache und effiziente Herstellung von harten und freitragenden Silica-Polymer-Hybridopalfilmen mit vollständig reversiblen thermochromen Eigenschaften beschrieben. Neuartige CIS-Partikel auf der Basis von Silica-Kernen und Poly(*N*-isopropylacrylamid-co-methylmethacrylat)-(P(NIPAM-co-MMA))Schalen wurden nach einem mehrstufigen Syntheseprotokoll bestehend aus Stöber-Silicapartikelsynthese, Partikelfunktionalisierung und anschließender stufenweiser Saatemulsionspolymerisation synthetisiert. Der erfolgreiche Aufbau von monodispersen Partikeln mit einer internen CIS-Partikelarchitektur konnte sowohl mit TEM-Untersuchungen als auch mit DLS-Messungen nachgewiesen werden. Neben den thermoplastischen Eigenschaften, zeichnete sich die P(NIPAM-co-MMA)-Schale durch ein hervorragendes temperatursensitives Verhalten aus. Das thermosensitive Quellen und Schrumpfen der oberflächenverankerten Polymerschale der unberührten Partikel in Dispersion wurde mit temperaturabhängigen DLS-Messungen charakterisiert. Diese Untersuchungen zeigten eine schnelle und effiziente Änderung des hydrodynamischen Durchmessers der Partikel oberhalb und unterhalb der LCST der Polymerschale. Darüber hinaus wurden die thermischen Eigenschaften der hybriden CIS-Partikel mit der DSC untersucht, um die Möglichkeit der Verarbeitung in der Schmelze zu evaluieren. Die Partikel zeigten eine Glasübergangstemperaturen von  $T_g = 120\text{ °C}$ , entsprechend der P(NIPAM-co-MMA)-Schale. Neben den thermo-responsiven Eigenschaften waren die Schalen also auch außerordentlich hart, konnten aber dennoch in der Schmelze verarbeitet werden. In einem vorgeschalteten Extrusionschritt wurde das Vorläufermaterial zunächst mit verschiedenen Additiven (*N,N'*-(1,2-Dihydroxyethylen) (DHEBA), Benzophenon und Photoinitiator des Typs Irgacur 184 der Ciba AG) gemischt. Die anschließende Organisation in der Schmelze und eine nachträgliche UV-Vernetzung lieferten äußerst homogene, bei Raumtemperatur formstabile, aber dennoch flexible Filme mit brillanten violetten Reflexionsfarben. Die kristalline Ordnung der Filme konnte mit REM-Untersuchungen an der Filmoberfläche nachgewiesen werden. Nach dem Ätzen des Matrixmaterials mit Sauerstoffplasma war die (111)-Ebene der hexagonal angeordneten Silica-Kerne in den entsprechenden REM-Aufnahmen deutlich sichtbar, was belegte, dass eine hochgeordnete fcc-Struktur vorherrschte. Aufgrund der guten thermo-responsiven Eigenschaften der harten P(NIPAM-co-MMA)-Matrix wurde das optische Ansprechverhalten der Filme in Bezug auf Temperaturänderung genauer untersucht, um Erkenntnisse über das thermochrome Verhalten der Filme zu gewinnen und die prinzipielle Anwendbarkeit als optische Sensoren zu überprüfen. Hierfür wurden die Filme zunächst in Wasser eingelegt, wobei die hydrophile Matrix Wasser aufnahm und zu einem Hydrogelfilm aufquoll. Das Ansprechverhalten des Hydrogelfilms auf eine Änderung der Temperatur wurde mit der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie charakterisiert. Die temperaturabhängigen UV/Vis-Messungen offenbarten, dass die Hydrogelmatrix beim Unterschreiten der LCST aufquoll, was sowohl mit einer Rotverschiebung des Bragg-Peaks als auch mit einer Zunahme der Peakintensität und Peakbreite verbunden war. Diese Effekte konnten auf die Änderung des Brechungsindexkontrastes und die Aufweitung des kolloidal-kristallinen Gitters durch das Quellen der Matrix mit Wasser zurückgeführt werden, das von einem teilweisen Verlust der kolloidal-kristallinen Ordnung begleitet wurde. Beim nachträglichen Erwärmen auf Raumtemperatur zeigten die Filme jedoch invertierte Farbverschiebungen (Blauverschiebung) und die ursprüngliche Opalstruktur wurde vollständig wiederhergestellt. Die Kombination von Schmelzorganisationsverfahren mit komplexen Stimuli-responsiven Hybridpartikelarchitekturen eröffnete somit den Zugang zu hochgeordneten, freitragenden thermoplastischen Filmen mit einem faszinierenden optischen Ansprechverhalten. Aufgrund der rein thermoplastischen und mechanisch robusten Filmmatrix sollten diese Filme als thermoplastische Farbeffektfolien oder als pulverförmige Farbeffektpigment verwendbar sein. Darüber hinaus sollten sich diese Filme in inverse Polymeropale für stabile, geordnete poröse Schichten umwandeln lassen.

# Stimuli-responsive colloidal crystal films

C. G. Schäfer,\* S. Heidt, D. Scheid and M. Gallei

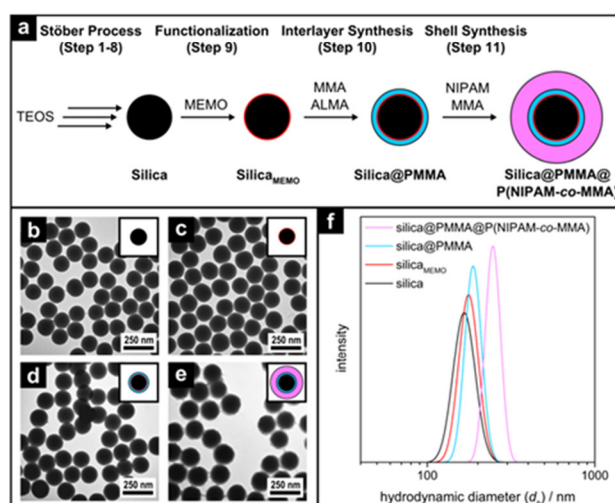
Ernst-Berl Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 4, D-64287 Darmstadt, Germany

\*Electronic mail: [c.schaefer@mc.tu-darmstadt.de](mailto:c.schaefer@mc.tu-darmstadt.de)

In this contribution, the preparation of highly thermo-responsive colloidal crystal films featuring switchable structural colour is reported. Novel organic/inorganic hybrid core-interlayer-shell (CIS) architectures based on silica core particles and poly(*N*-isopropylacrylamide-co-methyl methacrylate) (P(NIPAM-co-MMA)) as shell polymer are synthesised via multi-step synthetic protocols. The use of PNIPAM as comonomer for shell growth leads to highly monodisperse CIS particles containing a film-forming shell, which additionally provides temperature-responsive swelling and deswelling in water. Directed self-assembly of the hybrid CIS particles using feasible melt-shear organization and subsequent UV crosslinking leads to mechanically stable and well-ordered colloidal crystal films. Thermo-responsive structural colour change of these novel films is found to be repeatedly addressable. We expect herein described strategies for the preparation of responsive colloidal architectures in combination with the powerful melt-shear organization technique opens access to novel large-scalable stimuli-responsive colloidal crystal films which are expected to be promising candidates for a wide range of optical sensing applications.

Photonic crystals have attracted a great deal of attention as potential candidates for next generation optoelectronic applications due to their intrinsic capability to manipulate and control the propagation of light in a certain frequency range [1]. Such materials reveal a periodic modulation of the refractive index on the length scale of the wavelength of light, which leads to the appearance of forbidden regions for photons in the photonic band structure (photonic bandgaps). Examples of such materials can be found in nature, such as the morpho butterflies, the Japanese jewel beetles and natural opal gemstones [2]. Artificially, functional photonic crystals can be created by assembling monodisperse colloidal particles into periodically ordered structures, also referred to as *colloidal crystals*. At micro scales such colloidal crystals are composed of monodisperse spheres from 150 to 350 nm in diameter arranged in a face centered cubic (fcc) lattice. As the distance between the packed planes of spheres is on the length scale of visible light, light of a certain wavelength is reflected corresponding to Bragg's law. In the recent past several techniques were developed and optimized to build up such fascinating structures from simple spheres of various materials [3–5]. However, the optical properties of such materials strongly depend on the degree of crystallinity and the refractive index contrast between the spheres and the surrounding material. To a first approximation it is expected that the reflected colour varies as a function of the incident angle. Therefore, brilliant angle-dependent reflection colours can be observed only by tilting the particle-based photonic material. Over the last decade so-called *elastomeric colloidal crystal films* attracted a great deal of attention due to their reversible structural colour change upon mechanically induced deformation, i.e., simply by stretching the entire film.[5–9] These mechanochromic materials are interesting candidates for sensing devices and actuation systems. On the other hand various external triggers, such as ions [10], pH [11], solvents [11,12], redox reagents [13], electric or magnetic fields can additionally be used in order to change the lattice structure and thus the structural colour [14–15]. Especially the incorporation of thermo-responsive polymers is unambiguously attractive as responsiveness can be considered to be relatively fast, fully reversible and non-invasive [16–19].

Within the herein presented approach, the melt-shear organization technique is combined with complex stimuli-responsive hybrid particle architectures. A facile strategy for the preparation of novel large-scalable organic/inorganic hybrid colloidal crystal films featuring a fully reversible thermochromic response is reported. For this purpose, highly monodisperse core-interlayer-shell (CIS) particles consisting of an inorganic silica core, an organic poly(methyl methacrylate) (PMMA) interlayer and an organic poly(*N*-isopropylacrylamide-co-methyl methacrylate) (P(NIPAM-co-MMA)) shell (silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA)) are synthesized following a multi-step synthetic protocol. By taking advantage of P(NIPAM-co-MMA) as shell material, these monodisperse particles reveal an excellent temperature-responsive behaviour accompanied with a temperature-induced volume phase transition in water. By applying the feasible melt-shear organization technique to the CIS particles, highly ordered colloidal crystal structures showing remarkably distinct and iridescent reflection colours are obtained. Subsequent UV crosslinking strategies lead to



**Figure 1.** (a) Scheme of the stepwise synthesis of silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) CIS particles. (b-e) TEM images of particles after different synthetic steps (scale bars correspond to 250 nm). (f) DLS measurements of corresponding particles.

fully reversible thermo-responsive colloidal crystal films, which can be utilized for optical sensor applications.

The precursor material consisting of silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) CIS particles was prepared using a multi-step synthetic protocol leading to particles featuring narrowly distributed particle diameters, as depicted in Fig. 1a.

First, silica core particles were synthesized according to a modified Stöber process, starting from silica seed particles that were prepared by the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane (TEOS) in ethanol (Step 1) [20]. The silica seeds were further increased in size over several consecutive growing steps by the stepwise addition of TEOS (Step 2–8). The size of the silica core particles could easily be adjusted by the number of these growing steps. Afterwards the surface of silica cores was functionalization with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MEMO) (Step 9), which generates a hydrophobic surface on the silica particles and in addition can afterwards react in the radical polymerization allowing for grafting the polymer shell onto the silica cores. For subsequent emulsion polymerization, ethanol was removed by distillation and completely substituted by water without isolating the particles. In the next steps semicontinuous and stepwise emulsion polymerization protocols in the presence of functionalized silica cores (silica<sub>MEMO</sub>) were applied in order to produce silica/polymer hybrid CIS particles. A PMMA interlayer was formed that was slightly crosslinked by using allyl methacrylate (ALMA) as comonomer (silica@PMMA, Step 10). Noteworthy, ALMA served as a grafting anchor for the final shell chains and the PNIPAM-containing shell grew better on PMMA than



**Table I.** Comparison of Average Particle Diameters Determined by TEM and DLS Measurements.

sample	$d_{TEM}^{a)}$ [nm]	$d_{DLS}^{b)}$ [nm]
silica	154 ± 3	160 ± 25
silica <sub>MEMO</sub>	161 ± 5	172 ± 22
silica@PMMA	170 ± 7	185 ± 20
silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA)	188 ± 8	248 ± 23

<sup>a)</sup> Average sphere diameter and standard deviation determined by counting at least 100 particles out of the TEM images; <sup>b)</sup> Average sphere diameter and standard deviation determined at the maximum of the logarithmic probability density of the particle size distribution.

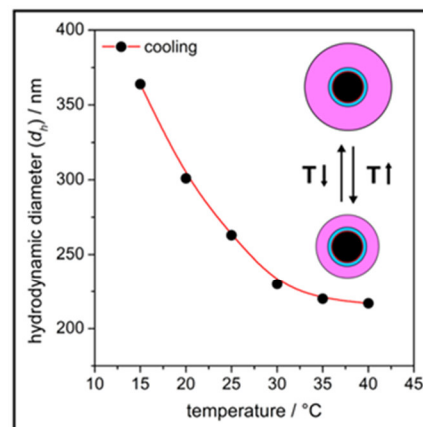
on functionalized silica<sub>MEMO</sub> cores. We note that a proper core-shell connection is crucial for the entire particle stability while applying the melt-shear organization technique [5–7, 12, 13, 19]. Finally, NIPAM and MMA were added to obtain a film-forming PNIPAM-containing gel shell (silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA), Step 11). The successful build-up of the internal CIS particle architecture was characterized by transmission electron microscopy (TEM). Fig. 1 shows respective TEM images of the particles after key steps of the particle synthesis, verifying that monodisperse and spherical silica cores (Fig. 1b), separated functionalized silica<sub>MEMO</sub> particles (Fig. 1c), silica@PMMA core-interlayer particles (Fig. 1d) and finally silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) CIS particles (Fig. 1e) were formed. Inevitably, particle coalescence occurred when the final CIS particles were dried on the supporting grid for TEM measurements, but a P(NIPAM-co-MMA) gel shell was still clearly visible in the corresponding TEM images. In addition to TEM investigations, hydrodynamic diameters and size distributions of the particles after the different synthetic steps were characterized by using dynamic light scattering (DLS, Fig. 1f). The average diameters obtained by TEM ( $d_{TEM}$ ) and hydrodynamic diameters obtained by DLS measurements ( $d_{DLS}$ ) are summarized in Tab. I and were in excellent agreement with expectations.

In order to investigate the thermo-responsiveness of herein prepared novel hybrid CIS particles, the swelling and shrinking behaviour of P(NIPAM-co-MMA) shell in water was studied by using temperature-dependent DLS measurements. To demonstrate the temperature-induced volume phase transition of surface-anchored polymers, the particle dispersion was repeatedly brought above or below the LCST of PNIPAM (~ 32°C). In detail, the particles were first cooled from 40.0°C to 15.0°C and again heated up to 40.0°C. Fig. 2a shows the hydrodynamic diameter ( $d_h$ ) of the particles as a function of temperature for the first cooling run.

As expected, the DLS results show a tremendous increase of  $d_h$  with a decrease in temperature from initial 217 nm at 40.0°C to 364 nm after cooling to 15.0°C, which corresponds to a distinct volume phase transition of the P(NIPAM-co-MMA) shell polymer (Fig. 2a). The shell thickness varied most significant while approaching the LCST of PNIPAM, while only minor changes were observed above the LCST (cf. in the temperature range from 40°C to 35°C). These results point out that the hydrophobic MMA comonomer did not significantly affect the thermo-responsive behaviour of PNIPAM. Moreover, it evidenced the possibility to manipulate the optical properties of corresponding PNIPAM-containing colloidal crystal gel films simply by changing the temperature above or below the LCST of PNIPAM. Noteworthy, in the case of the pristine CIS particle dispersion prior to the preparation of colloidal crystal films, the shells were not crosslinked. Hence, after several cooling-heating cycles the outer part of the polymer shell tended to peel off since only the inner polymer chains were grafted to the interlayer. Therefore no fully reversible thermo-responsive behaviour of the CIS particles could be achieved. Compared to these results found for the particle dispersion, obstacles proving the full reversibility can be circumvented by an *a posteriori* crosslinking approach in the colloidal crystal films which will be described in the ensuing section.

Based on these novel thermo-responsive silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) CIS particles, colloidal crystal films were prepared by applying the melt-shear organization technique. A scheme of the preparation process is depicted in Fig. 3a.

Particles were separated from their dispersion by coagulation and drying. After complete removal of the dispersion medium, the particles



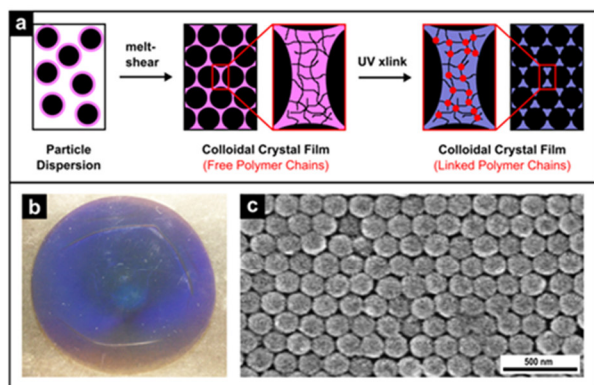
**Figure 2.** Temperature-dependent DLS investigations of silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) particle dispersion in water, accompanied by a volume phase transition of the P(NIPAM-co-MMA) shell (the red solid line is a guide for the eye only).

featured the consistency of a hard solid at room temperature due to the relatively high glass transition temperature ( $T_g$ ) of P(NIPAM-co-MMA) copolymer ( $T_g \sim 120^\circ\text{C}$ ). At elevated temperature the shell polymer of the hard CIS particles was capable to merge into a viscous liquid forming a continuous molten matrix. Therefore, the particle precursor powder could be mixed with different crosslinking agents (e.g., bifunctional monomer *N,N'*-(1,2-dihydroxyethylene) bisacrylamide (DHEBA), UV initiators benzophenone and Irgacure 184, ratio = 88:10:1 by weight) by using extrusion, whereby the different components formed homogeneous mixtures. For colloidal crystal film preparation, the mixture was heated between the plates of a laboratory press and melt flow was induced by applying pressure perpendicular to the plates. Under these conditions, the melt flowed sideways in a parabolic flow field profile in which the particles crystallized. As result, a precise fcc arrangement of stacked hexagonal layers of hard silica cores embedded in the P(NIPAM-co-MMA) matrix can thus be obtained. The (111) planes of the fcc lattice were parallel aligned to the prepared film surfaces. After melt-shear organization the formation of a mechanically stable colloidal crystal film was achieved by subsequent crosslinking reactions (xlink) of the matrix polymer. During UV irradiation, the free polymer chains in the P(NIPAM-co-MMA) matrix were linked with embedded DHEBA monomer generating a dense crosslink network. As can be concluded from the corresponding image (Fig. 3b), the resultant colloidal crystal film revealed a brilliant and distinct purple iridescent reflection colour. The precise arrangement of the surface parallel (111) planes was proven by scanning electron microscopy (SEM) investigations of the corresponding film surface. After etching the matrix material with oxygen plasma, hexagonally arranged silica cores (light) became visible in the corresponding SEM image (Fig. 3c). Out of Fig. 3 it can be concluded, that the melt-shear organization of herein investigated novel PNIPAM-containing hybrid CIS particles led to an almost perfectly ordered colloidal crystalline structure. The subsequent crosslinking reaction of the matrix polymer provided stable and solid films, which is the basic prerequisite for a homogeneous temperature-induced swelling and deswelling and hence a fully reversible tuning of the structural colour.

In the following, the optical response of the prepared colloidal crystal film was investigated with regard to its thermochromic behaviour and its usability for optical temperature sensing applications. For the determination of temperature-induced structural colour shifts, the PNIPAM-containing film was first swollen in water, which led to the formation of a photonic hydrogel film. Afterwards, the film was cooled from  $T = 20^\circ\text{C}$  down to  $0.5^\circ\text{C}$ . We note that the transition temperature shifted to lower temperatures ( $< 20^\circ\text{C}$ ) compared to the LCST found for the purified single particle dispersion (see Fig. 2), due to the presence of a high amount of different crosslinking additives (e.g., benzophenone, Irgacure 184 and DHEBA). The temperature-induced swelling and deswelling phenomena of the colloidal crystal structure as well as corresponding UV-vis reflection measurements are shown in Fig. 4.

The original colloidal crystal film was capable of slight swelling in water already at  $20^\circ\text{C}$  forming a photonic hydrogel film and changing the original purple reflection colour (Fig. 3b) to green (Fig. 4b). The stopband which corresponds to the (111)-lattice planes generated a Bragg peak whose spectral position in the visible region corresponds to the plane spacing of stacks of the hexagonally arranged silica cores





**Figure 3.** a) Scheme of the processing of silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) CIS particles into highly-ordered and crosslinked (xlink) colloidal crystal films. (b) Photograph of prepared film showing the brilliant and distinct purple iridescent reflection colour. (c) SEM image of oxygen plasma-etched surface of the colloidal crystal film showing the hexagonally arranged (111) plane of silica spheres.

embedded in the PNIPAM-containing matrix. The wavelength of the reflected colour of the colloidal crystal gel can be well described by combining Bragg's law with Snell's law (Eq. 1):

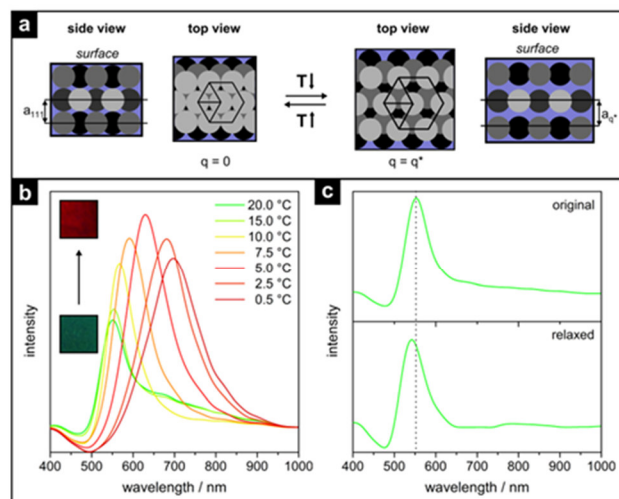
$$\lambda_{111} = 2 a_{111} (n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}, \quad (1)$$

where  $a_{111}$  denotes the lattice spacing of the (111) plane and  $\theta$  the angle of incident light. The average refractive index  $n_{\text{eff}}$  can be calculated by considering the indices ( $n_i$ ) and the volume fractions ( $\phi_i$ ) of the silica cores and the polymer shells as well as the water content of the gel under certain conditions according to Eq. 2:

$$n_{\text{eff}} = \sum n_i \phi_i. \quad (2)$$

According to Eq. 1, temperature-responsiveness of colloidal crystal gels mainly depends on temperature-induced volume phase transition ( $q$ ) from  $q = 0$  to  $q = q^*$  accompanied with changes in the (111) lattice plane spacing ( $a_{111}$ ) from  $a_{111}$  to  $a_{q^*}$  as illustrated in Fig. 4a. In addition, it is well known that the intensity of the reflection peaks is proportional to both the magnitude of the refractive index contrast and the number of ordered lattice planes that result from the periodic fcc arrangement. Fig. 4b shows the temperature-dependent reflection spectra for the PNIPAM-containing colloidal crystal gel as well as the observed changes in reflection colour, which evidence a temperature-induced swelling while passing the LCST of the PNIPAM-containing matrix. As expected, the volume phase transition was accompanied by a stopband shift of almost 150 nm, i.e., a change from green ( $\lambda = 551$  nm) to red ( $\lambda = 698$  nm) of the Bragg peak under normal light incidence ( $\theta = 90^\circ$ ). Three general spectral characteristics of the colloidal crystal film have to be noted as the temperature decreased: first, the peak shifted toward larger wavelengths indicating an increase of the (111) lattice plane spacing; second, the intensity of the peak increased until reaching 5.0°C due to an increase in refractive index contrast since the volume fraction of water featuring a comparably lower refractive index was increased in the matrix material; third, the increase in peak width that arose at the half maximum of the peaks upon the abrupt volume change as well as the decrease in peak intensity from 5.0°C to 0.5°C, which is a sign of a certain loss of order in the colloidal crystalline structure. The distortion may be induced by differences in lattice plane spacing over the entire thickness of the gel film. However, a remarkable order of the particle structure was still present since the diffraction peak was clearly visible. In addition, the temperature response was found to be fully reversible over at least two cooling-heating cycles with good reproducibility (variations in  $\lambda_{\text{max}}$  of  $\pm 10$  nm) induced by rapidly switching the temperature between 0.5°C and 20.0°C (Fig. 4c). Due to matrix polymer crosslinking the original colloidal crystal structure with nearly identical lattice plane spacing and order was totally restored after temperature-induced deswelling.

In summary, a convenient synthetic strategy for the preparation of novel thermo-responsive silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) CIS architectures was reported. The powerful melt-shear organization technique and application of crosslinking protocols were utilized to prepare large-scaled colloidal crystal films. Corresponding photonic



**Figure 4.** (a) Scheme showing the reversible temperature ( $T$ )-induced volume phase transition ( $q$ ) of the colloidal crystal lattice of silica core particles (grey to black) embedded in the P(NIPAM-co-MMA) matrix (purple), accompanied by a change in the (111) lattice plane spacing ( $a_{111}$ ). (b) UV-vis reflection spectra of swollen colloidal crystal gel film showing the temperature-induced shifts of the Bragg wavelength ( $\lambda_{111}$ ) (insets: photographs of swollen photonic hydrogel film before and after temperature-induced colour tuning). (c) Comparison of reflection spectra of the original gel film and the relaxed gel film after cooling to 0.5°C and subsequent heating to 20°C.

gels showed an excellent reversible thermo-responsive behaviour accompanied with reversible tunable structural colour. We expect herein investigated PNIPAM-containing soft photonic materials featuring a remarkable thermo-responsive character as promising candidates for optical sensor devices and reversibly switchable photonic bandgap materials.

#### MATERIALS AND METHODS

TEM was performed on a Zeiss EM10 at an operating voltage of 60 kV. SEM was performed on a Philips XL30 FEG at an operating voltage of 20 kV. For DLS measurements of the particle dispersions a Nanophox photon cross-correlation spectrometer (Sympatec) was used. The experiments were carried out at an angle of  $90^\circ$  at 20°C. The temperature-dependent DLS experiments were performed in the temperature range from 40.0°C to 15.0°C using the same setup. Reflection spectra were recorded using a vis-NIR fiber spectrophotometer (USB 2000, Ocean Optics). For the reflection measurements a deuterium/tungsten halogen lamp (DT mini 2, Ocean Optics) was used. All chemicals were purchased from VWR and Sigma Aldrich and used as received if not otherwise mentioned. Prior to use in the emulsion polymerization, the stabilizers hydroquinone monomethylether was removed from MMA monomer. For this purpose, MMA was extracted with 1 M sodium hydroxide solution, washed with water until the solution was neutral followed by drying over sodium sulfate. Silica particle dispersions in ethanol with a final  $\text{SiO}_2$  solid content of 2.5 wt% were prepared following the procedure described by van Blaaderen *et al.* [20] 1240 mL of this ethanolic dispersion was mixed with 1.53 mL MEMO, diluted with 6 mL ethanol. The mixture was slowly heated to 60°C and stirred for 1 h and ammonia was removed under reduced pressure. Then the water was removed by azeotropic distillation of the ethanol/water mixture at 60°C, while the volume was kept constant by continuous addition of ethanol. When the dispersion was free of water, the volume was reduced to 350 mL and stirring was continued for additional 90 min at 60°C. To transfer the particles into an aqueous dispersion medium, a solution of 50 mg sodiumdodecylsulfate (SDS) in 100 g of water was added and ethanol was removed by azeotropic distillation, while the volume was kept constant by continuous addition of water. When the dispersion was free of ethanol, the volume was reduced to 200 mL. The final silica<sub>MEMO</sub> dispersion had a solid content of 15.6 wt%.

Under argon, a 250 mL flask equipped with stirrer and reflux condenser was filled at 75°C with 140 g of silica<sub>MEMO</sub> particle dispersion and a solution of 60 mg SDS in 10 g water was added. The polymerization was initiated immediately by adding 50 mg sodium peroxodisulfate (SPS). After 10 min, a monomer emulsion containing 0.2 g ALMA, 1.05 g MMA, 0.35 g Dowfax 2A1, 0.4 g KOH and 15 g water was added continuously over a period of 1 h (silica@PMMA). After 15 min of reaction time, 10 mg SPS were added. After additional 10 min, a monomer emulsion of 5.9 g NIPAM, 5.9 g MMA 0.37 g SDS and 22.0 g water was added continuously over a period of 1.8 h (silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) shell). After additional 60 min, the product is cooled to room temperature. For preparation of colloidal crystal films, the latex was dried at 40°C. The precursor powder was mixed with 0.05 wt% of carbon-black (Special Black 4, Degussa), 1 wt% benzophenone, 1 wt% Irgacure 184 and 10 wt% DHEBA in a microextruder (micro1, DSM Research) at 180°C. A 1 g portion of the mixture was covered with PET film and heated to 180°C between the plates of a



laboratory press (300E, Dr. Collin). Melt flow was induced by applying a pressure of 150 bar for 3 min, resulting in a colloidal crystal film of about 10 cm in diameter. For subsequent crosslinking, the film was irradiated with an industrial-type mercury lamp (UV Cube 2000, Dr. Hoenle) with an output power of 1000 W. The PET-covered films were treated at a distance of 10 cm for 2 min from both sides.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank Christina Lederle (department of physics, TU Darmstadt) for help with DLS measurements. The authors acknowledge the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-Ökonomischer Exzellenz (LOEWE) of the State of Hesse through research initiative Soft Control for ongoing financial support. C. G. S. thanks the Vereinigung von Freunden der Technischen Universität zu Darmstadt e.V. and the Klein, Schanzlin & Becker (KSB)-Stiftung for financial support.

#### REFERENCES

- [1] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic crystals: Molding the flow of light*, 2<sup>nd</sup> ed. Princeton University Press, New Jersey, 2008.
- [2] S. Kinoshita, S. Yoshioka, Structural colors in nature: The role of regularity and irregularity in the structure, *ChemPhysChem* **6**, 1442–1459 (2005).
- [3] J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, Á. Blanco, C. López, Self-assembled photonic structures, *Adv. Mater.* **23**, 30–69 (2011).
- [4] F. Li, D. P. Josephson, A. Stein, Colloidal Assembly, The toad from particles to colloidal molecules and crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 360–388 (2011).
- [5] C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann, M. Rehahn, Reversible light-, thermo-, and mechano-responsive elastomeric polymer opal films, *Chem. Mater.* **25**, 2309–2318 (2013).
- [6] C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann, M. Gallei, Fully reversible shape transition of soft spheres in elastomeric polymer opal films, *Langmuir* **29**, 11275–11283 (2013).
- [7] C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, Thermo-cross-linked elastomeric opal films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 10623–10632 (2013).
- [8] H. Fudouzi, T. Sawada, Photonic rubber sheets with tunable color by elastic deformation, *Langmuir* **22**, 1365–1368 (2006).
- [9] D. Yang, S. Ye, J. Ge, From metastable colloidal crystalline arrays to fast responsive mechanochromic photonic gels: An organic gel for deformation-based display panels, *Adv. Opt. Mater.* **24**, 3197–3205 (2014).
- [10] J. H. Holtz, S. A. Asher, Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials, *Nature* **389**, 829–832 (1997).
- [11] X. Xu, A. V. Goponenko, S. A. Asher, Polymerized polyHEMA photonic crystals: pH and ethanol sensor materials, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3113–3119 (2008).
- [12] C. G. Schäfer, M. Biesalski, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, Paper-supported elastomeric opal films for enhanced and reversible solvatochromic response, *J. Nanophoton.* **7**, 070599–070599 (2013).
- [13] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films, *J. Mater. Chem. C* **2**, 2583–2590 (2014).
- [14] A. C. Arsenault, D. P. Puzzo, I. Manners, G. A. Ozin, Photonic-crystal full-colour displays, *Nature Photonics* **1**, 468–472 (2007).
- [15] J. Ge, Y. Yin, Magnetically responsive colloidal photonic crystals, *J. Mater. Chem.* **18**, 5041–5045 (2008).
- [16] Y. Takeoka, M. Watanabe, Template synthesis and optical properties of chameleonic poly(*N*-isopropylacrylamide) gels using closest-packed self-assembled colloidal silica crystals, *Adv. Mater.* **15**, 199–201 (2003).
- [17] C. E. Reese, A. V. Mikhonin, M. Kamenjicki, A. Tikhonov, S. A. Asher, Nanogel nanosecond photonic crystal optical switching, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1493–1496 (2004).
- [18] A. Espinha, M. Concepción Serrano, A. Blanco, C. López, Thermoresponsive shape-memory photonic nanostructures, *Adv. Opt. Mater.* **2**, 516–521 (2014).
- [19] C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn, M. Gallei, Utilising stretch-tunable thermochromic elastomeric opal films as novel reversible switchable photonic materials, *Macromol. Rapid Commun.* **35**, 1852–1860 (2014).
- [20] C. Graf, A. van Blaaderen, Metallo-dielectric colloidal core-shell particles for photonic applications, *Langmuir* **18**, 524–534 (2002).

#### 7.2.4. Intelligente photonische Kristalle auf der Basis von polymeren Inversopalfilmen durch Schmelzscher-Organisation von hybriden Kern-Schale-Architekturen

Im folgenden Abschnitt wird die skalierbare Herstellung Stimuli-responsiver Polymer-Inversopale auf der Basis hybrider Silica-Polymer-CIS-Partikel mit der Schmelzscher-Organisation beschrieben. Um die generelle Anwendbarkeit der Synthesestrategie und der Schmelzetechnik für elastomere und thermoplastische hybride Opalfilme zu demonstrieren, wurden analog der im vorherigen Abschnitt beschriebenen mehrstufigen Synthesestrategie hybride CIS-Partikel bestehend aus Silica-Kernen und einer elastomeren P(DEGMEME-*co*-EA)-Schale aufgebaut. Die Synthese erlaubte die gezielte Variation der Partikelgröße in dem für sichtbares Licht erforderlichen Bereich von 200-300 nm. Die erfolgreiche Synthese dreier Sorten monodisperser CIS-Partikel unterschiedlicher Größe konnte sowohl mit TEM-Untersuchungen als auch mit DLS-Messungen bewiesen werden. Die elastomeren Eigenschaften und das temperatur-sensitive Verhalten der P(DEGMEME-*co*-EA)-Schale konnte bereits für reine Polymer-Partikel (vgl. PS-P(DEGMEME-*co*-EA) aus Kap. 7.1.5) gezeigt werden. Das Hauptziel dieser Arbeit war es deshalb, die thermo-responsiven Eigenschaften dieser neuartigen hybriden Partikel und der daraus hergestellten Opalfilme zu studieren. Das thermosensitive Verhalten der unberührten Partikel in Dispersion wurde mit temperaturabhängigen DLS-Messungen charakterisiert. Diese Untersuchungen bestätigten, dass die P(DEGMEME-*co*-EA)-Schalen, analog der reinen Polymerpartikel, bei Temperaturänderung oberhalb und unterhalb der LCST reversibel quellen und entquellen und dass die Silica-Kerne das Quellverhalten nicht wesentlich beeinflussten. Neben den thermo-responsiven Eigenschaften waren die Schalen aber auch außerordentlich weich, weshalb die Partikel in der Schmelze verarbeitet werden konnten. In einem vorgeschalteten Extrusionschritt wurde das Vorläufermaterial zunächst mit verschiedenen Additiven (BDDA, Benzophenon und Photoinitiator des Typs Irgacur 184 der Ciba AG) gemischt. Die anschließende Organisation in der Schmelze liefert homogene und flexible Filme, die abhängig von der Partikelgröße grünes, türkisblaues oder blaues Licht reflektierten. Trotz des geringen Brechungsindexkontrastes zwischen den Silica-Kernen und der Polymermatrix zeigten die Filme brillante Reflexionsfarben, was auf die hohe Ordnung der Filme zurückgeführt werden konnte. Vor der Umwandlung in Inversopalfilme wurden die Filme zunächst photovernetzt, um die Matrix zu stabilisieren. Anschließend wurden die Silica-Kerne aus den Hybridfilmen mit Flusssäure ausgeätzt, wobei die Brillanz der Reflexionsfarben extrem verstärkt wurde. Ähnlich verhielt es sich mit den harten Silica-P(NIPAM-*co*-MMA)-Filmen aus Kap. 7.1.5. Die Filme zeigten nach dem Ätzen der Silica-Kerne brillante violette Reflexionsfarben. Erstaunlicherweise änderte sich beim Invertieren zwar die Brillanz der Filme sehr stark, jedoch nicht die Farbe. Daraufhin wurde das Verfahren des Invertierens mit der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie untersucht. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass der Bragg-Peak des Inversopalfilms immer nur geringfügig gegen den des zugehörigen Hybridopalfilms zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben war, die Intensität des Bragg-Peaks war nach der Invertierung jedoch etwa dreimal so hoch wie zuvor. Dieses Ergebnis konnte aber erklärt werden: Die Lage des Bragg-Peaks wird zum einen durch den mittleren Brechungsindex der Filme bestimmt, der wegen der mit Wasser gefüllten Poren nach der Invertierung zwar geringer war, aber zum anderen auch von den Netzebenenabständen der (111)-Ebene, die in den Inversopalfilmen aufgrund des Quellens der hydrophilen Matrix mit Wasser hinterher größer war. In den Inversopalfilmen kompensierten sich diese beiden Effekte. Die Zunahme der Peakintensität konnte auf die Zunahme des Brechungsindexkontrastes zurückgeführt werden, der in den Inversopalen wegen der mit Wasser gefüllten Poren größer war. Um die kristalline Ordnung der Filme zu belegen und um sicherzustellen, dass die Silica-Kerne vollständig entfernt wurden, wurden die Filme vor und nach dem Ätzen mit der AFM und REM untersucht. Wegen der weichen Silica-P(DEGMEME-*co*-EA)-Filme war die oberflächennahe hexagonal angeordnete (111)-Ebene aus harten Silica-Partikeln, die parallel zur Filmoberfläche ausgerichtet war, deutlich zu erkennen. REM-Aufnahmen von Bruchkanten der Filme zeigten außerdem die in die weiche Matrix eingebetteten Silica-Kerne. Die Porosität der weichen Inversopalfilme nach dem Ätzen konnte ebenfalls mit REM-Aufnahmen von Bruchkanten nachgewiesen werden, was eindeutig belegte, dass die Anordnung der Silica-Kerne im Opalfilm exakt auf die Anordnung der Poren im Inversopal übertragen wurde. Für die harten Silica-P(NIPAM-*co*-MMA)-Hybridfilme konnte die kristalline Ordnung der oberflächenparallelen (111)-Ebene der Silica-Kerne nach dem Entfernen der Polymermatrix im Sauerstoffplasma direkt abgebildet werden. Die REM-Aufnahmen der Filmoberfläche nach

dem Ätzen mit HF zeigten eine nahezu perfekte hexagonale Ordnung von Luftporen, die in die Polymermatrix eingebettet waren. Die inverse Struktur zeigt annähernd die gleiche Ordnung wie der ursprünglichen Hybridopale. Damit gelang der Nachweis, dass es mit der Schmelzorganisation von hybriden CIS-Partikeln und der nachträglichen Vernetzung gelingt, sowohl elastomere, als auch thermoplastische Filme herzustellen, die anschließend unter Erhalt der kristallinen Ordnung in polymere Inversopale umgewandelt werden können. Im nächsten Schritt wurde das optische Ansprechverhalten der in Wasser gelagerten P(DEGMEMMA-co-EA)-Hydrogelfilme in Bezug auf mechanische Belastung, Temperaturänderung und das Quellen mit Lösungsmittel genauer untersucht, um Erkenntnisse über das mechano- und thermochrome Verhalten der Filme zu gewinnen und die Möglichkeit der Poreninfiltration zu prüfen. Das Ansprechverhalten des Inversopalfilms wurde mit der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie charakterisiert. Bei einer Dehnung der Filme verschob sich der Bragg-Peak hin zu kürzeren Wellenlängen (Blauverschiebung). Bei der Relaxation in den Ausgangszustand zeigten die Filme invertierte Farbverschiebungen und die ursprünglichen optischen Eigenschaften des Films mit exakt identischer Position des Bragg-Peaks wurden vollständig wiederhergestellt. Der Film war also mechanisch stabil und dehnbar und blieb wegen der hochvernetzten Matrix vollständig intakt. Die temperaturabhängigen UV/Vis-Messungen offenbarten, dass die Hydrogelmatrix beim Unterschreiten der LCST aufquoll, was sowohl mit einer Rotverschiebung des Bragg-Peaks als auch mit einer Abnahme der Peakintensität verbunden war. Beim nachträglichen Erwärmen auf Raumtemperatur zeigten die Filme invertierte Farbverschiebungen (Blauverschiebung) und die ursprüngliche Opalstruktur wurde vollständig wiederhergestellt. Die Effekte konnten auf eine Änderung der Symmetrie und der Periodizität der kolloidal-kristallinen angeordneten Poren bei mechanischer Belastung und zusätzlich auf eine Änderung des Brechungsindexkontrastes zwischen den Poren und der Matrix bei Änderung der Temperatur zurückgeführt werden. Im nächsten Schritt wurde der Film in Wasser/Diethylenglykol (DEG)-Mischungen eingebracht, die zwischen reinem Wasser und reinem DEG variiert wurden. DEG wurde gewählt, da es den gleichen Brechungsindex wie die P(DEGMEMMA-co-EA)-Schale besitzt. Eine erfolgreiche Infiltration der Poren mit DEG sollte die Opalstruktur also maskieren und die Lichtreflexion vollständig unterdrücken. Dieser Effekt war auch in den UV/Vis-Reflexionsmessungen zu beobachten: Bis zu einem DEG-Anteil von 30 vol% verschob sich der Bragg-Peak zunehmend zu kürzeren Wellenlängen, was auf das Kollabieren der Hydrogelmatrix und der damit verbundenen Abnahme der Periodizität hindeutete. Noch größere DEG-Anteile führten dann zu einer Abnahme der Peakintensität, bis die Reflexion schließlich in reinem DEG vollständig unterdrückt wurde. Die Änderungen waren sehr schnell und stellten sich auf der Zeitskala weniger Sekunden ein, was die schnelle und effiziente Infiltration der Inversopalstruktur bewies. Beim anschließenden Eintauchen in reines Wasser wurden die ursprünglichen optischen Eigenschaften des Films mit identischer Position und Intensität des Bragg-Peaks vollständig wiederhergestellt. Die Lichtreflexion konnte also durch abwechselndes Eintauchen in reines Wasser und reines DEG sehr wirkungsvoll von einem „An“- in einen „Aus“-Zustand geschaltet werden. Auf Basis der Schmelzorganisation von hybriden Silica-Polymer-CIS-Partikeln gelang es also, großflächige Hybridopalfilme mit elastomeren Eigenschaften zu erzeugen und daraus in einem einzigen Schritt mechano-, thermo- und solvatochrome Inversopalfilme mit verbesserten optischen Eigenschaften. Aufgrund der leicht skalierbaren Herstellung und der hervorragenden Stabilität der Filme zusammen mit der Fähigkeit der schnellen Schaltung der optischen Eigenschaften ist ihr Einsatzpotential vielfältig. Das Anwendungspotential dieser Materialien beispielsweise als schaltbare Lichtreflektoren, Sensormaterialien oder auch schaltbare Membranen wird derzeit geprüft.





Cite this: *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 2204

## Smart polymer inverse-opal photonic crystal films by melt-shear organization for hybrid core-shell architectures†

C. G. Schäfer,<sup>a</sup> T. Winter,<sup>a</sup> S. Heidt,<sup>a</sup> C. Dietz,<sup>b</sup> T. Ding,<sup>c</sup> J. J. Baumberg<sup>c</sup> and M. Gallei<sup>\*a</sup>

A feasible strategy to achieve large-area mechano-, thermo- and solvatochromic hybrid opal (OPC) and inverse opal photonic crystal (IOPC) films based on polymer hydrogels is described. Silica core particles featuring surface-anchored stimuli-responsive polymers are prepared and advantageously used for the melt-shear organization technique. By this approach hybrid OPC films with adjustable periodicities for photonic applications can be prepared. The large-area OPC films can be furthermore converted into IOPC structures simply by etching the silica particles while maintaining the excellent order of the entire opal film. This herein developed new process seems to be universal and is successfully applied to two thermo-responsive polymers, poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) and poly(diethylene glycol methylether methacrylate) (PDEGMEMMA) as particle shell materials. Besides the remarkable mechanical robustness of the hybrid OPC and IOPC films, optical properties upon changes of temperature, mechanical stress and different solvents as external triggers are successfully confirmed. The herein described novel strategy for the preparation of inorganic/organic OPC and IOPC polymer films is feasible for a wide range of applications in fields of sensing and photonic band gap materials.

Received 4th December 2014  
Accepted 16th January 2015

DOI: 10.1039/c4tc02788d

www.rsc.org/MaterialsC

### 1. Introduction

Photonic band gap (PBG) materials have attracted enormous attention due to their wide range of potential applications within the fields of optical (bio)sensing platforms, catalysis, display technologies, actuation systems and security materials.<sup>1–7</sup> Such PBG materials feature the possibility to modulate the propagation of electromagnetic waves due to their periodic structure forming so-called *stop bands*. Moreover, there is intensive progress in the field of *responsive* colloidal crystals, *i.e.*, where the optical properties can be switched by using external triggers such as a change of solvent, temperature, ionic strength, light, electric or magnetic fields or mechanical stress.<sup>8–10</sup> The first example of a thermo-responsive opal photonic crystal (OPC) structure was reported by Weissman *et al.* using poly(*N*-isopropylacrylamide)-based (PNIPAM) particles almost two decades ago.<sup>11</sup> There are many stimuli-responsive polymer systems which

have been used for switching the optical properties of (composite) OPC films. Excellent and recent reviews within that field are given by *e.g.* Ge *et al.*,<sup>8</sup> Lee *et al.*<sup>12</sup> and Lopez *et al.*<sup>4</sup> Especially organic OPC or inorganic inverse opal photonic crystal (IOPC) structures have attracted enormous attention in the field of PBG materials and for many other applications.<sup>13–20</sup> One of the major issues however is in finding a technique to assemble such opals on a macroscopic length scale.

In general, synthetic opals, which can also be used as templates for the preparation of IOPC structures, typically consist of uniform particles capable of forming periodicities with length scales of 150 to 350 nm. Much effort has been spent in order to improve the macroscopic arrangement of colloidal spheres into an ordered three-dimensional OPC structure. Many techniques exist for this purpose, *e.g.*, based on sedimentation and colloidal crystallization and, in particular, template-directed approaches.<sup>21</sup> Typically, large-area opals can be prepared by drying<sup>22–24</sup> or spin coating<sup>25,26</sup> of the particle dispersions. Nevertheless, high quality OPCs with almost perfect three-dimensional particle order remain a significant challenge. A more recent technique for particle ordering focuses on the melt-shear organization of core-shell particles in the absence of any solvent. This route involves the compression of monodisperse hard core-soft shell particles between the plates of a moderately hot press. In recent years, this technique has been further optimized by using a combination of extrusion, rolling and edge-induced rotational shearing steps, providing access to mono-domain bulk-ordered films on the multi-meter

<sup>a</sup>Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany. E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de

<sup>b</sup>Center of Smart Interfaces and Department of Materials Sciences, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 10, 64287 Darmstadt, Germany

<sup>c</sup>NanoPhotonics Centre, Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge CB3 0HE, UK

† Electronic supplementary information (ESI) available: TEM images, DLS measurements, table of average particle sizes and standard deviations, DSC measurements and additional UV-Vis reflection spectra. See DOI: 10.1039/c4tc02788d

length scale.<sup>27–29</sup> Large-area self-supporting OPC films can be obtained.<sup>30–34</sup> Compared to other well-established methods for the preparation of polymeric opal films, this method is very fast and yields ordered free-standing OPC films in one single step. Until now, this technique was limited to pure organic particle systems featuring a rather low refractive index contrast between the polymer core and the organic matrix material.

Here we report a novel and convenient protocol for the preparation of stimuli-responsive polymer IOPC films on macroscopic length scales. Hybrid core-interlayer-shell (CIS) particles featuring silica cores and surface-anchored responsive polymer shells are prepared. These inorganic/organic particles can be arranged into highly organized hybrid OPC films by using the melt-shear organization technique followed by removing the silica core particles to obtain polymer IOPC structures. This universal methodology for the preparation of IOPC films is exemplarily applied to two different thermo-responsive polymers as matrix-forming materials, poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) and poly(diethylene glycol methyl-ether methacrylate) (PDEGMEMMA). The obtained films are characterized to reveal their regular particle order using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) and in terms of their optical response upon mechanical stress, temperature change and solvent response by using UV-Vis reflection spectroscopy. Expanding this powerful melt-shear organization technique to inorganic particle core materials featuring smart soft-shell polymers is shown to enhance the field of polymer IOPC film preparation in terms of up-scaling strategies and convenient accessibility to novel photonic materials as sensing platforms.

## 2. Experimental section

### 2.1 Materials and methods

Ethyl acrylate (EA), butanediol diacrylate (BDDA) and Irgacure 184 were obtained from BASF SE, methyl methacrylate (MMA) and allyl methacrylate (ALMA) from Evonik Röhm GmbH and Dowfax 2A1 from Dow Chemicals. Diethylene glycol methyl-ether methacrylate (DEGMEMMA) and *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) were purchased from Sigma Aldrich. All other chemicals were purchased from VWR and Sigma Aldrich and used as received if not otherwise mentioned. Prior to use in emulsion polymerization protocols, the stabilizer hydroquinone monomethylether was removed from EA and MMA monomers. For this purpose, EA and MMA were extracted with 1 M sodium hydroxide solution, washed with water until the solution was neutral followed by drying over sodium sulfate. Silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) core-interlayer-shell (CIS) particles were synthesized as described elsewhere.<sup>38</sup>

Transmission electron microscopy (TEM) was performed on a Zeiss EM10 at an operating voltage of 60 kV. Scanning electron microscopy (SEM) was performed on a Philips XL30 FEG at an operating voltage of 20 kV. Atomic force microscopy (AFM) measurements were performed in the PeakForce tapping mode<sup>35</sup> using a Dimension Icon atomic force microscope (Bruker AXS, Santa Barbara, CA) and Scanasyt Fluid cantilevers (spring constant  $\approx 0.7 \text{ N m}^{-1}$ ). The maximum force exerted to

the sample was set to 5 nN with an oscillation amplitude of 300 nm resulting in tip indentation depths into the sample surface of approximately 2 nm – sufficient to extract the local elasticity of the sample applying the DMT model<sup>36</sup> to the force-versus-separation data. For dynamic light scattering (DLS) measurements of the particle dispersions a Nanophox photon cross-correlation spectrometer (Sympatec) was used. The experiments were carried out at an angle of  $90^\circ$  at  $25^\circ\text{C}$ . Temperature-dependent DLS experiments were carried out with a set-up based on a He-Ne laser ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) as the light source. Polarization of the primary beam was defined by a Glan-Thompson prism. Scattered beam polarization was analysed in vertical-vertical geometry. Scattered intensity was detected with an optical fibre coupled to two avalanche photodiodes that were used in cross-correlation. The intensity autocorrelation functions, calculated with ALV 5000 software for both photodiodes, were measured in steps of  $20^\circ$  of the scattering angle  $\theta$ . The angular range was from  $50^\circ$  to  $130^\circ$ . Measurement time for each angle was 5 min. The measurements were performed in the temperature range from  $5^\circ\text{C}$  to  $20^\circ\text{C}$  using cylindrical cuvettes (Hellma) for the samples in a temperature controlled index matching bath. The obtained correlation functions were analysed using the cumulant method. The obtained relaxation times vary with scattering vector  $q = 4\pi n/\lambda \sin(\theta/2)$  as  $\tau \approx 1/q^2$ . Here  $n$  is the refractive index. The correlation time  $\tau$  is related to the translational diffusion coefficient  $D$  as  $D = 1/(\tau q^2)$ . The expected linear variation of  $1/\tau$  with  $q^2$  was well represented by our data. By using the Stokes-Einstein relation, a hydrodynamic diameter  $d_h = k_B T / 3\pi\eta D$  could be calculated, with  $k_B$ ,  $T$ , and  $\eta$  as the Boltzmann constant, the absolute temperature, and the solvent viscosity, respectively. Thermal properties of the silica@polymer CIS particles were characterized using a differential scanning calorimeter (DSC) (Mettler Toledo DSC-1) in the temperature range from  $-50^\circ\text{C}$  to  $125^\circ\text{C}$  for silica@PEA@P(DEGMEMMA-co-EA) CIS particles and from  $20^\circ\text{C}$  to  $180^\circ\text{C}$  for silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) CIS particles with a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Reflection spectra were recorded using a Vis-NIR fibre spectrophotometer (USB 2000, Ocean Optics). For the reflection measurements a deuterium/tungsten halogen lamp (DT mini 2, Ocean Optics) was used. Reflection measurements in water and water-diethylene glycol (DEG) mixtures were carried out at normal light incidence ( $\theta = 90^\circ$ ). Solvent- and temperature-induced colour shifts of inverse opal photonic crystal (IOPC) films in water and water-DEG mixtures were tracked after fixing the film with sticky tape on the bottom of a double-wall beaker. Film cooling and heating were carried out using an external cryostat (Thermo Haake). For the temperature-dependent measurements of the swelling process in the temperature range from  $15.0^\circ\text{C}$  to  $0.0^\circ\text{C}$ , spectra were recorded at intervals of  $2.5^\circ\text{C}$ . In order to ensure a constant temperature of the solvent and the opal film, UV-Vis spectra were recorded after 5 min of waiting time. Reflection measurements as a function of strain  $\varepsilon$  were carried out at normal light incidence ( $\theta = 90^\circ$ ). For this purpose, the strain-dependent optical properties of a  $2 \times 1 \text{ cm}$  strip were measured *in situ* by homogeneous uniaxial stretching in a water bath by using a custom-made sample holder.



## 2.2 Synthesis and functionalization of silica core particles

Silica particle dispersions in ethanol with a final silica solid content of 2.5 wt% were prepared following the procedure described by van Blaaderen *et al.*<sup>37</sup> 1.3 L of this ethanolic dispersion was mixed with 1.6 mL of 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MEMO), and then diluted with 5 mL ethanol. The mixture was slowly heated to 60 °C and stirred for 1 h and ammonia was removed under reduced pressure. Then water and ammonia were removed by azeotropic distillation of the ethanol–water mixture at 60 °C, while the volume was kept constant by continuous addition of ethanol. When the dispersion was free of water and ammonia, the volume was reduced to 350 mL at 60 °C. In order to transfer the particles into an aqueous dispersion medium, a solution of 50 mg sodium dodecyl sulfate (SDS) in 100 g of water was added and ethanol was removed by azeotropic distillation, while the volume was kept constant by continuous addition of water. When the dispersion was free of ethanol, the volume was reduced to 130–160 mL. The final MEMO-functionalized silica (silica<sub>MEMO</sub>) particle dispersions in water revealed a solid content of 22.1 wt% (silica particles with an average diameter of 230 nm), 20.6 wt% (silica particles with an average diameter of 199 nm) and 17.8 wt% (silica particles with an average diameter of 172 nm), respectively.

## 2.3 Synthesis of silica@PEA@P(DEGMEMA-co-EA) CIS particles

Under argon, a 250 mL flask equipped with a stirrer and a reflux condenser was filled at 75 °C with the silica<sub>MEMO</sub> particle dispersion (110.5 g of silica particles with an average diameter of 230 nm, 118.6 g of silica particles with an average diameter of 199 nm, or 137.2 g of silica particles with an average diameter of 172 nm), then 68 mg Dowfax 2A1 were added and the particle dispersion was diluted with water to a total mass of 150.0 g. After heating to 75 °C, the polymerization was initiated by adding a solution of 50 mg sodium peroxodisulfate (SPS) in 5 g water. After 10 min, a monomer emulsion containing 0.2 g ALMA, 1.02 g EA, 0.034 g Dowfax 2A1, 0.04 g KOH and 14.65 g water was added continuously over a period of 1 h (silica@PEA). After 15 min of reaction time, a solution of 10 mg SPS in 5 g water was added. After an additional 10 min, a monomer emulsion of 8.25 g DEGMEMA, 2.75 g EA, 0.035 g SDS and 20.5 g water was added continuously over a period of 1.8 h (silica@PEA@P(DEGMEMA-co-EA)). After an additional 60 min, the product was cooled to room temperature.

## 2.4 Preparation of silica@polymer hybrid OPC and polymer IOPC films

For the preparation of silica@PEA@P(DEGMEMA-co-EA) opal photonic crystal (OPC) films, the latex was dried at 40 °C. The precursor powder was mixed with 0.05 wt% carbon black (Special Black 4, Degussa), 1 wt% benzophenone, 1 wt% Irgacure 184 and 3 wt% BDDA in a microextruder (micro1, DSM Research) at 80 °C. A 1 g portion of the mixture was covered with the PET film and heated to 80 °C between the plates of a

laboratory press (300E, Dr Collin). Melt flow was induced by applying a pressure of 150 bar for 3 min, resulting in OPC films of about 10 cm in diameter and 150 μm thickness. For subsequent cross-linking, the films were irradiated with a mercury lamp (UV Cube 2000, Dr Hoenle) with an output power of 1000 W. The PET-covered films were treated at a distance of 10 cm for 2 min from both sides. The preparation of silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) OPCs has been reported elsewhere.<sup>38</sup>

For the preparation of polymer IOPC films, the resulting silica@polymer hybrid OPC films were etched with hydrofluoric acid (HF, ~2 wt% in water) for 3 days in order to completely remove the silica cores. Afterwards the IOPC films were washed several times and stored in deionized water.

## 3. Results and discussion

In general, soft opal photonic crystal (OPC) films can be obtained from core-interlayer-shell (CIS) particles consisting of a hard core and a surface-anchored soft poly(meth)acrylate shell featuring a low glass transition temperature ( $T_g \leq 0$  °C) by using the powerful melt-shear organization technique.<sup>39</sup> The resulting opal films are mechanically stable due to the covalent linkage between the cores and the matrix material. But as a second requirement for the melt-shear process, the particle cores must be comparably hard in order to prevent core deformation during melt-shear organization to form highly ordered OPC films. Compared to reports described previously, inhomogeneous opal films were obtained, if poly(meth)acrylates featuring glass transition temperature above room temperature ( $T_g \geq 20$  °C) were used. Here we report that this powerful melt-shear organization technique is not limited to pure organic hard core-soft shell polymer architectures. Basically, the same procedures can be applied on silica@polymer hybrid CIS particles. In order to prepare homogeneous opal films featuring a low or high  $T_g$  polymer matrix, silica core particles were used as the starting point and copolymers of poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) or poly(diethylene glycol methylether methacrylate) (PDEGMEMA) were proven to be a good choice as a shell-forming material for the preparation of hybrid silica@polymer OPC films. In contrast to previously described particle systems, the use of silica as a core material for the synthesis of CIS particles is particularly advantageous: the synthesis of silica particles is well established since 1968 by Stöber,<sup>40</sup> and silica particles are easy to handle because they do not need the presence of stabilizing agents, *e.g.*, surfactants or surface-anchored polymers to prevent aggregation. Moreover, the rigid silica particles can be functionalized with a high  $T_g$  but meltable shell with the possibility for subsequent melt-shear organization in order to form OPC films of silica cores embedded in a hard poly(meth)acrylate matrix. In addition, silica can be easily removed by etching with hydrofluoric acid (HF) after the OPC film formation leading to inverse opal photonic crystal (IOPC) films featuring a well-defined pore structure. The following chapter is divided into different sections introducing the universal methodologies for the generation of polymer IOPC films by using the melt-shear organization technique. First, the general synthesis



strategy for the formation of uniform hybrid silica@polymer CIS particles is discussed followed by introducing the melt-shear organization of the novel particles into hybrid OPC and polymer IOPC films. Beyond these general preparation protocols and film characterization, the stimuli-responsiveness of the newly prepared IOPC films with respect to mechanical stress-, solvent- and temperature-induced structural colour changes is presented.

### 3.1 Bottom-up fabrication and characterization of hybrid silica@polymer CIS particles

For the preparation of the silica@polymer CIS particles described here a combination of the well-established Stöber process and convenient semicontinuous and stepwise emulsion polymerization was used. The silica@polymer CIS particles were synthesized in four main steps as illustrated in Fig. 1: first silica particles were synthesized (Stöber process) followed by a functionalization step. Afterwards a cross-linked interlayer is introduced followed by coating with the meltable outer shell (emulsion polymerization). For the synthesis of hard-soft silica@polymer CIS particles P(DEGMEME-co-EA) as a soft shell material was used, which was grafted *via* an ALMA-containing PEA interlayer. To prove the universality of our method described here for soft and hard OPC formation and to compare with the best characterized thermo-responsive polymer in the literature, a copolymer of *N*-isopropylacrylamide and methyl methacrylate (P(NIPAM-co-MMA) as a hard shell polymer featuring an ALMA-containing PMMA interlayer was investigated as well.

The silica cores were prepared from tetraethoxysilane (TEOS) in ethanol as described by van Blaaderen *et al.*<sup>37</sup> Corresponding dynamic light scattering (DLS) measurements (Fig. S1†) and transmission electron microscopy (TEM) measurements (Fig. S2) are given in ESI†. The silica core particles were functionalized with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MEMO) to compatibilize the silica surface for the polymer shell growth. Afterwards ethanol was completely substituted by water through distillation without isolating the particles. The

resulting silica dispersion in water could be introduced in an emulsion polymerization process to form a cross-linked interlayer by the continuous addition of EA and ALMA for hard-soft CIS particles or MMA and ALMA for hard-hard CIS particles. Finally either EA and DEGMEME or MMA and NIPAM were added to obtain a film formed of soft or hard shells, respectively. The successful generation of the CIS architecture was followed by DLS measurements (Fig. S3–S5†) evidencing an increase of the particle diameter after each synthesis step. The PDEGMEME-containing CIS particles were additionally investigated by using TEM measurements (Fig. S6 and S7†). Fig. 2 exemplarily shows respective TEM images of silica@PEA@P(DEGMEME-co-EA) particles starting from 230 nm silica cores after key steps of the applied synthetic protocol.

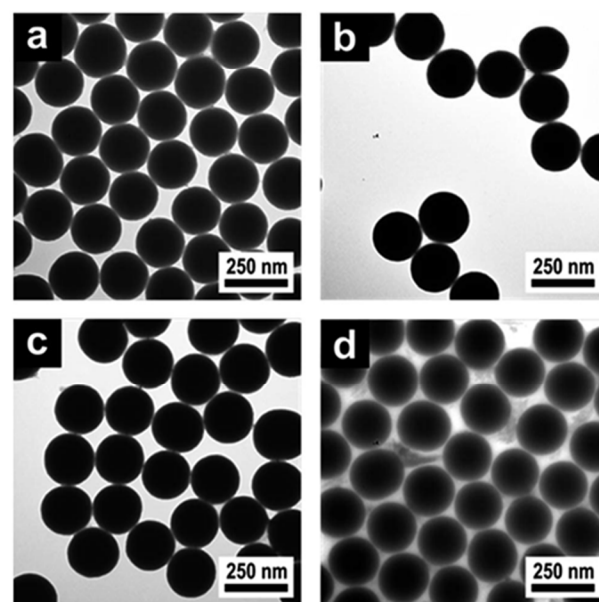


Fig. 2 TEM images of (a) 230 nm silica core particles, (b) functionalized silica<sub>MEMO</sub> particles, (c) silica@PEA core-interlayer and (d) silica@PEA@P(DEGMEME-co-EA) CIS particles.

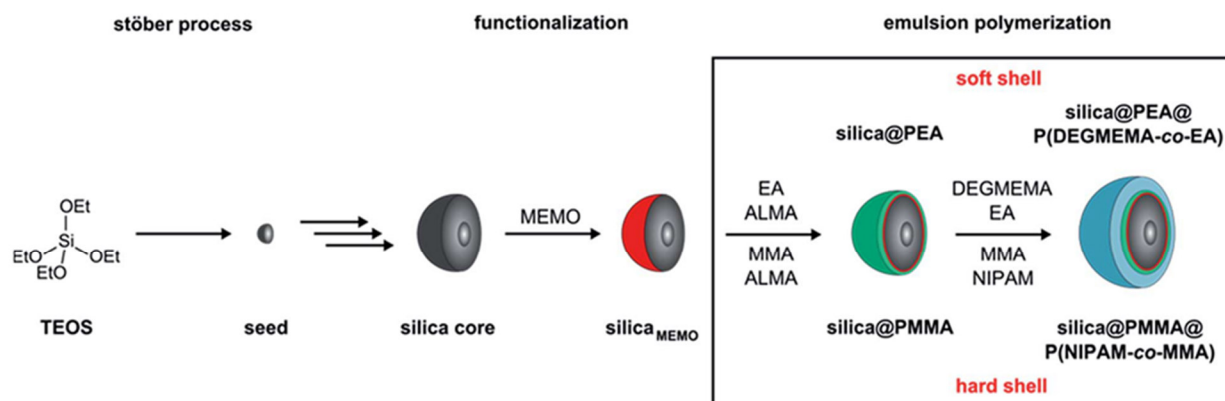


Fig. 1 Stepwise preparation of hard-hard and hard-soft silica@polymer hybrid CIS particles by using the Stöber process and emulsion polymerization protocols.

From the TEM images it could be confirmed that mono-disperse and spherical silica cores (Fig. 2a), separated functionalized silica<sub>MEMO</sub> particles (Fig. 2b), silica@PMMA core-interlayer particles (Fig. 2c) and finally silica@PEA@P(DEGMEMA-co-EA) CIS particles (Fig. 2d) were formed. As can be concluded from the TEM image of the final silica@PEA@P(DEGMEMA-co-EA) particles, particle coalescence occurred when the CIS particles were dried on the supporting grid due to the soft shells and the particles tended to form ordered hexagonal arrangements already at room temperature.

Similar products of silica@PEA@P(DEGMEMA-co-EA) particles were synthesized starting from 199 nm and 172 nm silica cores, respectively. The average diameters obtained by TEM ( $d_{\text{TEM}}$ ) and hydrodynamic diameters ( $d_{\text{DLS}}$ ) obtained by DLS measurements of all particle batches prepared are summarized in Table S8† and were in excellent agreement with expectations. The successful synthesis of silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) has been recently reported elsewhere,<sup>38</sup> but is also mentioned here for the sake of completeness and for proving the generality of the applied synthetic protocol. The average diameters  $d_{\text{TEM}}$  and  $d_{\text{DLS}}$  of silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) that were prepared from 160 nm silica cores are also given in Table S8.†

In order to investigate the thermo-responsiveness of these hybrid CIS particles, the reversible swelling and shrinking behaviour of the shell polymer in water was studied. The thermosensitivity of PNIPAM-containing hybrid core-shell particles has already been reported in several publications and was found to be repeatedly addressable.<sup>41–43</sup> To demonstrate the temperature-induced volume phase transition of surface-anchored shell polymers of the novel silica@PEA@P(DEGMEMA-co-EA) particles, the particle dispersion was repeatedly brought above or below the LCST of P(DEGMEMA-co-EA) and changes of the hydrodynamic particle diameter ( $d_h$ ) were followed by using temperature-dependent DLS measurements. In detail, the particles were first cooled from 20.0 °C to 5.0 °C and again heated up to 20.0 °C. Fig. 3 shows  $d_h$  of the particles as a function of temperature for the cooling and heating run.

As expected, there is a strong change in size induced by the change in temperature. The PDEGMEMA-containing hybrid particles revealed a large increase of  $d_h$  from initially 325 nm at 20 °C to 408 nm after cooling to 5 °C. Similar to PS@PEA@P(DEGMEMA-co-EA) CIS particles,<sup>39</sup> the transition is also fully reversible for these new hybrid materials. From Fig. 3 it can be concluded that the swelling of the P(DEGMEMA-co-EA) shell can clearly be influenced by temperature and the silica cores do not significantly alter the swelling behaviour of the polymer shell.

The silica@PEA@P(DEGMEMA-co-EA) as well as silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) have been further characterised by differential scanning calorimetry (DSC) to estimate the glass transition of the final shell polymers (Fig. S9 and 10†). As expected, the measured  $T_g$  value of P(NIPAM-co-MMA) ( $T_g = +112$  °C) is significantly higher than the  $T_g$  value found for P(DEGMEMA-co-EA) ( $T_g = -20$  °C). As the processing of the hard-soft CIS particles usually takes place at temperatures of about 20–140 °C, P(NIPAM-co-MMA) seemed to be a good choice to form hard OPC films. However, at the higher processing temperatures changes of the mechanical and rheological

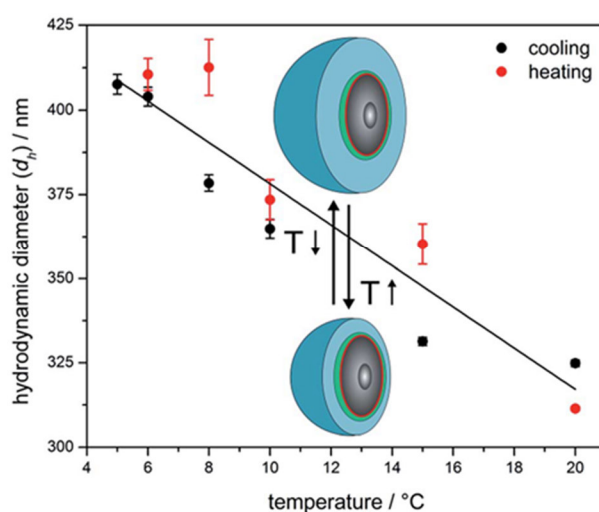


Fig. 3 Temperature-dependent DLS investigations of silica@PEA@P(DEGMEMA-co-EA) particles with 230 nm silica cores (the solid line is a guide for the eye).

properties of the shell polymer and the viscoelastic melt have to be critically considered. The melt-shear organization as well as different cross-linking approaches of these hybrid silica@polymer CIS particles are discussed in the ensuing section.

### 3.2 Preparation and characterization of hybrid OPC and IOPC films

Typically, the fabrication of polymer IOPC films requires a multi-step templating strategy, which comprises the (self) assembly of colloidal silica spheres into colloidal crystals, the infiltration of the structure with a solution of radical initiator, monomer and cross-linker, followed by thermo- or photo-polymerization and removal of the colloidal crystal template by etching with HF.<sup>44–48</sup> However, problems have previously occurred by this method since the infiltration and polymerization stage of the process lead to cracking of the structures and the prepared IOPCs are neither compact nor monocrystalline.

In our approach, compact, stable and monocrystalline colloidal crystals that are embedded in a polymer matrix are obtained by the method of melt-shear.<sup>33,34,49–52</sup> Inspired by this work, we now conceived the technique for the novel thermo-responsive silica@PEA@P(DEGMEMA-co-EA) and silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) hybrid CIS particles to prepare hybrid OPC and polymer IOPC films by applying melt-shear organization, cross-linking (xlink) and subsequent etching of the silica cores, thus avoiding the infiltration stage and the cracking of the films. After etching the silica cores, the resulting IOPC films consist only of crystalline arranged pores embedded in a polymer matrix. A scheme of the preparation process is depicted in Fig. 4.

Prior to melt-shear organization, the silica@polymer CIS particles were separated from their dispersion by drying at 40 °C. After complete evaporation of water, the silica@PEA@P(DEGMEMA-co-EA) particles had the consistency of a soft and sticky solid, while the silica@PMMA@P(NIPAM-co-



MMA) particles featured the consistency of a solid powder at room temperature. Afterwards, both products could be mixed with different cross-linking agents by using extrusion at elevated temperatures, whereby the shells of the CIS particles merged into viscous liquids forming a continuous molten matrix. In order to enhance the reflection colours of corresponding OPCs and IOPCs, 0.05 wt% of carbon black powder were added during extrusion, which has been found to dramatically enhance the perceived reflection colour due to spectrally resonant scattering inside the OPC structure without affecting the lattice quality.<sup>53</sup>

The soft silica@PEA@P(DEGMEMEA-co-EA) precursor could be processed at a relatively low temperature of 80 °C, which made it possible to use the temperature-sensitive bifunctional monomer butanediol diacrylate (BDDA) as a cross-linker and commercially available photoinitiators benzophenone and Irgacure 184 (weight ratio: 95 : 3 : 1 : 1), which had already been shown to be very effective for subsequent photocross-linking of polymer OPCs.<sup>39,49,50</sup> In the case of silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) particles even higher processing temperatures were necessary due to the higher  $T_g$  value of the shell polymer ( $T_g = +112$  °C). For that reason the precursor material had to be processed in the extruder at 180 °C. Since BDDA was not suitable for this processing temperature, the bifunctional monomer *N,N'*-(1,2-dihydroxy-ethylene)bisacrylamide (DHEBA) in combination with benzophenone and Irgacure 184 (weight ratio: 88 : 10 : 1 : 1) were chosen as cross-linking agents to prevent premature thermal cross-linking that would hinder the melt-shear organization. DHEBA monomer starts to melt at 156 °C, so all components formed homogeneous mixtures at the processing temperature of 180 °C. The extruded strands were then heated to the respective processing temperature between the plates of a laboratory press, in which the meltable shells merge into a continuous molten matrix. Then melt-shear was induced by applying pressure perpendicular to the plates and the silica cores arranged themselves in the parabolic flow field into stacked hexagonal layers resulting in a precise close-packed arrangement of the silica cores embedded in the polymer matrix. Prior to the formation of IOPCs by etching with HF, the formation of a mechanically stable hybrid OPC film was achieved by subsequent cross-linking reactions of the matrix polymer. During UV irradiation the free polymer chains in the

matrix material were linked with embedded BDDA or DHEBA monomer, respectively, generating a dense network. Afterwards, the silica cores were removed with HF aqueous solution (~2 wt%), and the corresponding IOPC hydrogel was thoroughly washed and stored in deionized water. To ensure that silica cores were completely removed after etching and polymer IOPCs were on hand, cross-sections of the IOPCs were prepared for SEM investigations. Fig. 5 shows respective AFM and SEM images of corresponding OPC and IOPC films.

From the AFM PeakForce tapping image showing a map of the local elasticity of the surface of the soft OPC film (Fig. 5a) it can be confirmed that the film contains closely packed hexagonally arranged layers of silica spheres that are aligned parallel to the sample surface. The top layer of the hard silica cores is exposed in the AFM image, because the spheres are stiffer than the soft surrounding polymer matrix. The elastic modulus of the silica spheres is approximately 300 MPa, *i.e.* softer than expected due to a thin polymer film covering the spheres, thus reducing the effective modulus. The spherical silica cores embedded in the polymer matrix can also be seen in the SEM image of a cross-section of the film (Fig. 5b). After etching with HF the porous character of the soft IOPC films could be proven by SEM investigations of film cross-sections, which show that the matrix material is completely pervaded with pores. A comparison of Fig. 5b and c confirms that the initial structure is replicated and a microscopic pore structure appeared after inversion. It should be noted that after etching the silica and subsequent drying for SEM imaging, the surface and the majority of the pores were closed because of the collapse of the soft matrix during drying. Therefore, the resulting IOPC film was directly used for SEM imaging, and no more extra treatments were performed for SEM sample preparation.

For the hard OPCs the precise arrangement of the surface parallel (111) planes could be seen in SEM investigations of the corresponding film surface after etching the matrix material with oxygen plasma (Fig. 5d). Silica cores arranged in hexagonal layers of the (111) planes are evidenced and it is clear that the OPC film has a close-packed structure with long-range regularity. In the SEM image of the IOPC film surface after etching with HF (Fig. 5e), an almost perfectly ordered hexagonal arrangement of air pores embedded in the polymer matrix is visible and the inverted IOPC structure reproduces the lattice of

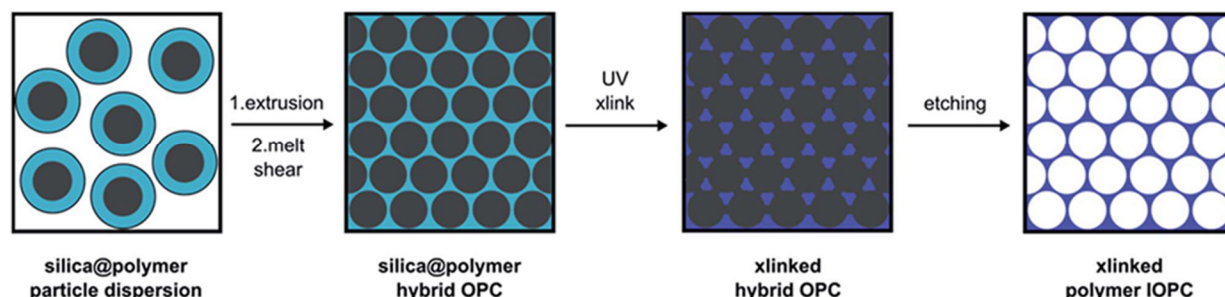
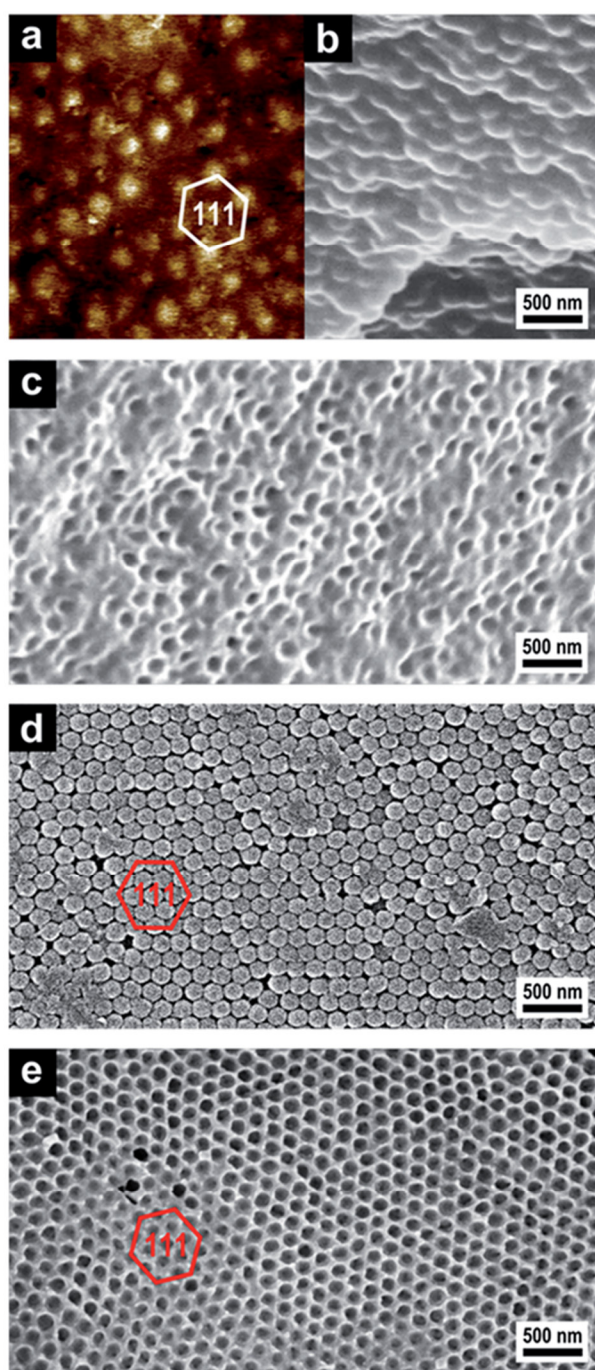


Fig. 4 Processing of the CIS particles into close-packed, cross-linked (xlinked) silica@polymer hybrid opal photonic crystal (OPC) and polymer inverse opal photonic crystal (IOPC) films.





**Fig. 5** (a) PeakForce tapping AFM image revealing the local elasticity of soft silica@PEA@P(DEGMEMMA-co-EA) OPC. A hexagonally arranged (111) plane of silica particles (light) embedded in the polymer matrix (dark) is clearly visible (color scale: 145–307 MPa). (b) SEM image of a cross-section of silica@PEA@P(DEGMEMMA-co-EA) OPC showing silica particles embedded in the polymer matrix. (c) SEM image of a cross-section of P(DEGMEMMA-co-EA) IOPC after etching with HF showing air pores (dark) embedded in the polymer matrix (light). (d) SEM image of the oxygen plasma-etched surface of silica@PMMA@P(NIPAM-co-MMA) OPC showing the hexagonally arranged (111) plane of silica spheres. (e) SEM image of the surface of P(NIPAM-co-MMA) IOPC after etching with HF showing the hexagonally arranged (111) plane of air pores (dark) embedded in the polymer matrix (light).

the initial OPC almost completely. It should be noted that the surface of the inverse opal film is open, as shown by the SEM image (Fig. 5e). Additionally, the pores are not connected, but rather are isolated from each other by the matrix material. This is the reason why the next layer cannot be observed under the first layer in the SEM image of the IOPC structure (Fig. 5e).

As can be concluded from Fig. 5, the melt-shear organization of silica@polymer hybrid CIS particles led to regularly ordered OPC films, while the subsequent cross-linking reaction provided inherently stable films which could therefore be completely converted into IOPC structures. Moreover, all of these films featured Bragg reflection colours evidencing the homogeneous domain size.

For that reason, the success of HF etching could also be proven by examining the changes of the Bragg-peak position and peak intensity in UV-Vis reflection measurements. The perceived Bragg peak wavelength  $\lambda_{111}$  of the surface parallel (111) plane (stop band) of the films depends on several factors, including the periodicity  $a_{111}$  and the average refractive index  $n_{\text{eff}}$  of the OPCs and IOPCs and can be well described by combining Bragg's law with Snell's law (eqn (1)), where  $\theta$  denotes the angle of incident light:

$$\lambda_{111} = 2a_{111}(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (1)$$

The average refractive index  $n_{\text{eff}}$  can be calculated by considering the refractive indices ( $n_i$ ) and the volume fractions ( $\phi_i$ ) for both the silica cores respectively the pores and the polymer shells as well as the water content of the IOPC hydrogel under certain conditions according to eqn (2):

$$n_{\text{eff}} = \sum n_i \phi_i \quad (2)$$

In addition, it is well known that the intensity of the reflection peaks is proportional to both the magnitude of the refractive index contrast  $\Delta n$  and the number of ordered lattice planes that result from the periodic close-packed arrangement. According to eqn (1) the Bragg peak corresponds to the light diffraction from the surface parallel (111) plane, which can be measured perpendicular ( $\theta = 90^\circ$ ) to the sample surface. Because  $a_{111}$  is directly proportional to the respective particle core size, the colour of the OPCs and corresponding IOPCs can easily be shifted to lower wavelength colours simply by decreasing the size of the silica cores used for the preparation of CIS particles. To demonstrate effects of the core and silica etching on the colour and reflection intensity of the films, we prepared OPC and IOPC samples from CIS particles, which differed in the size of the silica cores. Fig. 6 shows reflection spectra as well as photographs of OPCs and IOPCs prepared from CIS particles with 230 nm, 199 nm, 172 nm, and 160 nm silica cores before and after etching with HF.

Surprisingly, despite the low refractive index contrast between the silica cores ( $n \sim 1.45$ ) and the polymer shell ( $n \sim 1.47$ ), the resultant hybrid OPC samples revealed distinct iridescent colours. Obviously, the films feature well-ordered layers, which was also proven in the UV-Vis reflection spectra in Fig. 6. The hard OPC film showed similar strong reflection



colours and, as evidenced by the reflection spectra, was as crystalline as the soft OPC films. The colours of the films were furthermore improved after subsequent etching of the silica cores, resulting in brilliant IOPC films that appear green ( $\lambda_{111} = 554$  nm), turquoise ( $\lambda_{111} = 495$  nm), blue ( $\lambda_{111} = 442$  nm) and purple ( $\lambda_{111} = 427$  nm), respectively. Two general spectral characteristics have to be noted as the OPC films are inverted: compared to the initial OPC films, the IOPCs reflect very strongly and the intensity of the Bragg peaks increases greatly after inversion (up to threefold), but nevertheless the Bragg peak position changes only slightly. Both effects can be explained as follows: the intensity of the peak increased due to an increase in  $\Delta n$ , since the silica cores ( $n \sim 1.45$ ) inside the OPCs are replaced by water featuring a much lower refractive

index ( $n \sim 1.33$ ). At first glance, one may wonder about the fact that  $\lambda_{111}$  shifts only slightly to lower wavelength after inversion, although  $n_{\text{eff}}$  of the compact OPC and the porous IOPC films was quite different. This phenomenon is based on the compensation of two different effects. According to eqn (1),  $\lambda_{111}$  depends on  $n_{\text{eff}}$ , which is lower in the IOPCs, but it also depends on  $a_{111}$ , which is slightly higher in the IOPC films, because they are capable of slight swelling in water already at room temperature forming IOPC hydrogel films.

It can be concluded that well-ordered soft or hard OPC films were accessible from silica@polymer CIS particles by applying the melt-shear organization technique. These films could be completely converted into IOPC hydrogels after etching the silica cores. After inversion, the colour brilliance of the films is strongly enhanced, however, the position of the Bragg peaks changes only slightly due to the swelling of the polymer matrix in water.

### 3.3 Mechano-, thermo- and solvatochromic response of inverse opal photonic crystal films

The Bragg peak positions of the stop bands of IOPCs can be varied in a predictable manner by altering certain variables in eqn (1). Since the P(DEGMEMMA-co-EA) IOPCs feature a highly porous structure that is embedded in an elastic and thermo-responsive hydrogel matrix,  $a_{111}$ ,  $n_{\text{eff}}$  and  $\Delta n$  can be influenced by applying various stimuli, such as mechanical deformation, IOPC hydrogel infiltration, swelling and deswelling or thermally induced polymer volume phase transitions. Consequently,  $\lambda_{111}$  can effectively be modulated. Therefore the optical response of the prepared P(DEGMEMMA-co-EA) IOPC film was investigated with regard to its mechano-, solvato- and thermochromic response and its usability for optical sensing applications. The possible stimuli-induced structural changes of the IOPC film are illustrated in Fig. 7.

As depicted in Fig. 7, strain-induced structural colour tuning of the IOPCs mainly depends on the lattice deformation, changing both the symmetry and  $a_{111}$  of the lattice. It is worth noting that mechanical stretching of the IOPC embedded in the elastomeric matrix induces an anisotropic change of the lattice constant, which results in a reduced symmetry of the crystal lattice. Since P(DEGMEMMA-co-EA) reveals a temperature-sensitive behaviour that undergoes a reversible volume phase transition between a hydrated state and a dehydrated state around its LCST (*cf.* DLS measurements in Fig. 2), the polymer swells or deswells in water and expands or contracts, so that  $a_{111}$  in the IOPC can be reversibly modulated by changing the temperature. Typically, IOPC structures also show tunable diffraction when

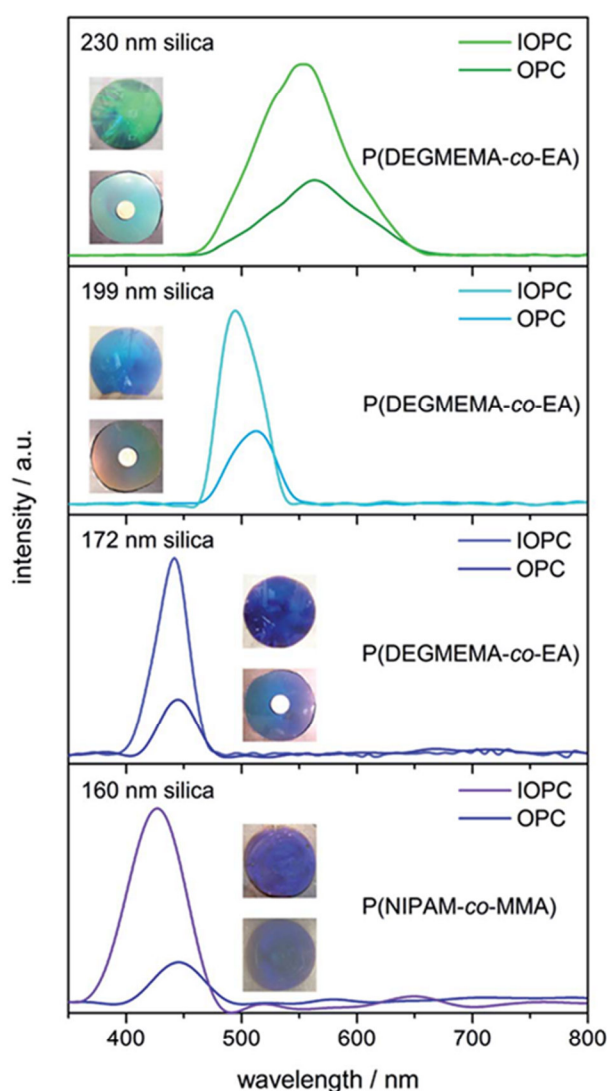


Fig. 6 UV-Vis reflection spectra and photographs of OPC films before and IOPC films after etching with HF, prepared from silica@polymer CIS particles with 230 nm, 199 nm, 172 nm and 160 nm silica cores (from top to bottom), respectively. The upper photographs correspond to the swollen IOPCs, while the other photographs correspond to the bulk OPC films.

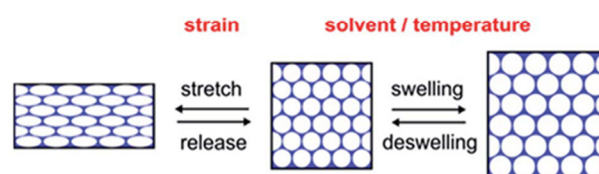


Fig. 7 Reversible strain-, solvent- and temperature-induced structural changes of the polymer IOPC structure.

they are subjected to solvent infiltration, swelling or deswelling, with the diffraction wavelength dependent on the degree of swelling of the hydrogel and degree of pore infiltration. Generally, the swelling or infiltration with solvents is accompanied by the change of  $n_{\text{eff}}$  as well as  $\Delta n$  between the filled pores and the matrix material. So if the IOPC structure is repeatedly immersed into a solvent, whose refractive index closely matches that of the matrix material ( $\Delta n \sim 0$ ), the diffraction intensity can be switched on and off reversibly. To demonstrate this interesting behaviour experimentally, we chose diethylene glycol (DEG,  $n \sim 1.45$ ) as the solvent to have almost equal refractive indices.

For the determination of the stimuli-induced structural colour shifts we used the green P(DEGMEMMA-co-EA) IOPC film, which was swollen in water, corresponding to a photonic hydrogel film. Since elasticity is given due to matrix cross-linking, the mechanochromic behaviour of the entire film was still available in the swollen state. For the determination of stress-, solvent- and temperature-induced colour shifts, the IOPC film was either stretched up to strains of  $\varepsilon = 20\%$  or cooled down from  $T = 15.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $0.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  or the film was immersed in mixed solutions of water and DEG with a decreased water-DEG ratio. The corresponding UV-Vis reflection measurements are shown in Fig. 8.

As strain was increased, a blue-shift of the (111) plane stop band was clearly visible in reflection spectra, while the maximum in the reflection intensity decreased (Fig. 8, left). The blue-shift of  $\lambda_{111}$  under increasing strain is based on decreasing  $a_{111}$  (cf. eqn (1)). Strains of approximately 20% shifted the stop band by about 45 nm; i.e. the reflected colour changes from its initial green ( $\lambda_{111} = 554\text{ nm}$ ) to turquoise ( $\lambda_{111} = 509\text{ nm}$ ). We note that the decrease in reflection intensity in Fig. 8 (left) during stretching is due to a loss of crystalline order from the lattice deformation. But when the film was allowed to relax to its original state, the IOPC structure reassembled giving identical position and intensity of the (111) plane stop band and the green film colour was fully recovered (Fig. S11†).

In addition, the temperature-dependent UV-Vis reflection spectra shown in Fig. 8 (right) evidence a temperature-induced swelling accompanied by a stop band shift of slightly more than 15 nm, i.e. a change from green ( $\lambda_{111} = 554\text{ nm}$ ) to yellow ( $\lambda_{111} = 572\text{ nm}$ ) of the Bragg peak under normal light incidence after cooling to  $0.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . An accompanying decrease in reflection intensity and reduced visual colour brilliance are seen with the red-shift of  $\lambda_{111}$  (Fig. 8, right). Both effects can be explained as follows: at low temperatures, a significant swelling of the IOPC matrix with water takes place while reaching the LCST of P(DEGMEMMA-co-EA). Hence, the volume fraction of water featuring a comparably low refractive index was increased in the matrix material. This led to a lower  $\Delta n$  between the water filled pores and the hydrogel matrix causing a decrease in the reflection intensity. Moreover, the temperature-induced swelling caused a volume expansion of the macroscopic film resulting in the increase of  $a_{111}$  of pores embedded in the cross-linked matrix and therefore a red-shift of  $\lambda_{111}$  (cf. eqn (1)). It is important to note that due to the presence of a significant amount of different cross-linking additives, the LCST of the entire IOPC film is expected to further decrease compared to the purified single CIS particle dispersion (cf. DLS measurements Fig. 3). After subsequent heating to  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the IOPC hydrogel revealed inverted colour shifts and the original IOPC structure was totally restored (Fig. S12†).

In the next step, the optical response of the IOPC film was investigated for its solvatochromic behaviour and to gain insight into wettability and infiltration properties. It is known that P(DEGMEMMA-co-EA) is hydrophilic and tends to absorb water already at room temperature. But this effect is restrained by adding DEG in water (Fig. 8, middle). When the IOPC film was immersed into mixtures of water-DEG with a decreased water-DEG ratio, changes of the structural colour within a few seconds could be observed and  $\lambda_{111}$  was blue-shifted from its original green ( $\lambda_{111} = 554\text{ nm}$ ) to turquoise ( $\lambda_{111} = 503\text{ nm}$ ) until the water content reached 70% (Fig. 8, middle). Simultaneously, the peak intensity decreased sharply and, at even higher DEG contents, the reflection peak almost disappeared. The blue-shift

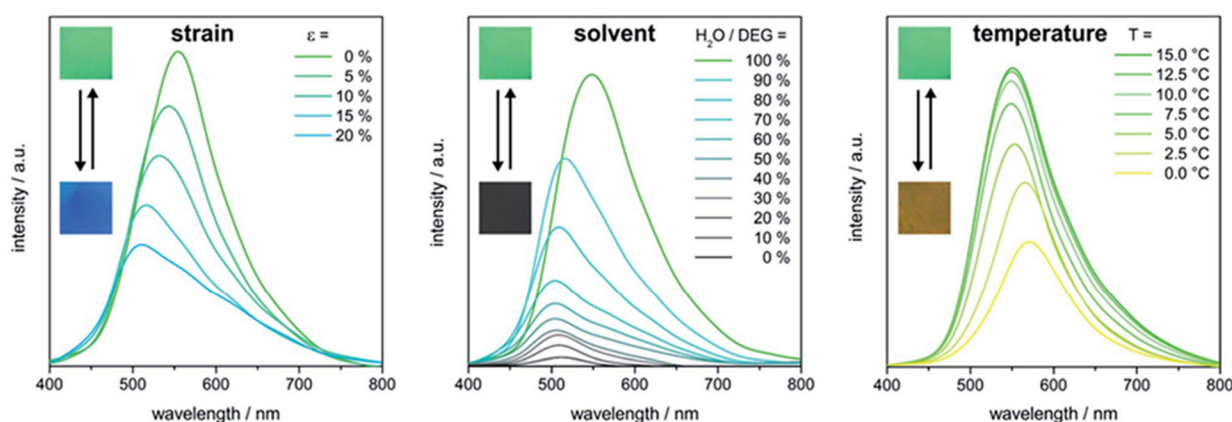


Fig. 8 UV-Vis reflection spectra of the IOPC hydrogel film prepared from silica@PEA@P(DEGMEMMA-co-EA) CIS particles with 230 nm silica cores showing stress- (left), solvent- (middle) and temperature- (right) induced colour shifts (insets: photographs of the IOPC hydrogel film before and after stress-, solvent- and temperature-induced colour tuning).



of  $\lambda_{111}$  can be attributed to the decrease in  $a_{111}$  of the IOPC structure due to the collapse of the hydrogel with increasing DEG content. The isotropic change in the volume of the hydrogel caused continuous shifting of  $\lambda_{111}$ , indicating that the porous IOPC gel maintained its nanostructure. Furthermore, the refractive index of the IOPC matrix changed only slightly when the IOPC is soaked in different water–DEG solutions, however, the infiltration of the pores with different solutions caused a tremendous change in refractive index between 1.33 (pure water) and 1.45 (pure DEG) inside the pores. After complete collapse of the hydrogel network the infiltration of solutions with higher DEG content into the IOPC structure, with the average refractive index rising, led to complete suppression of the reflection peak on the time scale of seconds, providing further evidence for the very fast and efficient wetting and infiltration of the IOPC structure. Since the refractive index of pure DEG closely matched that of the P(DEGMEMA-co-EA) matrix ( $\Delta n \sim 0$ ), the reflection colour completely disappeared and the film appeared grey (due to incorporated carbon black powder) and transparent in pure DEG. This distinct change in colour demonstrates that the response of the IOPC film to water–DEG is perceptible with the naked eye. After subsequent immersion into pure water, the IOPC hydrogel revealed inverted colour shifts and the original IOPC structure with identical position and intensity of the (111) plane stop band and the green film colour was totally restored within at least one minute (Fig. S13†). To summarize, the intense reflectivity of the IOPC film can be switched easily between “on” and “off” states by alternating immersion into pure DEG and pure water. The easily scalable preparation and the excellent stability of the polymer IOPCs together with the capability of relatively fast on–off switching of the diffraction make these films excellent candidates for security materials and optical sensing applications.

## 4. Conclusions

In conclusion, this work demonstrates a novel feasible approach for using the melt-shear organization technique in order to prepare large-area inorganic/organic opal photonic crystal (OPC) and polymer inverse opal photonic crystal (IOPC) films. For applying this convenient technique, surface immobilization of meltable (stimuli-responsive) polymers at silica core particles was necessary and possible by combining the Stöber reaction and seeded emulsion polymerization protocols. By using these techniques, monodisperse and adjustable particles with average diameters in the range of half the wavelength of visible light were obtained. Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPMA) and poly(diethylene glycol methylether methacrylate) (PDEGEMA) were used as meltable and thermo-responsive shell materials for the core–shell-particles providing access to hybrid OPC films with 10 cm in diameter with an excellent particle ordering after melt-shear organization. The high order of the hard/soft particles was investigated and evidenced by using atomic force microscopy, SEM and UV-Vis measurements. Thermo-responsiveness of the pristine particles prior to opal film preparation was evidenced by using temperature-dependent dynamic light scattering

measurements of the particle dispersion in water. A reversible increase and decrease of about 80 nm of the average particle diameter were observed in water upon changing the temperature from 20 °C to 5 °C. This remarkable thermo-responsive behaviour was also observed for the stimuli-responsive polymer IOPC films after etching the silica core particles. Moreover, the IOPC films revealed excellent stretch-tunable properties and solvent response accompanied by a photonic band gap switching. This developed melt-shear ordering technique for inorganic/organic core–shell particle systems for the preparation of hybrid opal and inverse opal polymer films is expected to be a universal platform applicable to a broad range of different materials. Thus such stimuli-responsive photonic band gap materials are promising candidates in the field of optical sensing devices and actuation systems.

## Acknowledgements

The authors want to thank the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE Soft Control), UK EPSRC EP/L027151/1, and ERC LINASS 320503 for ongoing financial support of this work. We thank Christina Lederle (Department of Physics, TU Darmstadt) for performing temperature-dependent DLS measurements and Prof. Bernd Stühn for helpful discussion. The authors gratefully acknowledge technical support of Stefano Nieddu for constructing the reflection measurement setup.

## Notes and references

- 1 Y. Xia, B. Gates, Y. Yin and Y. Lu, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 693–713.
- 2 A. P. Hynninen, J. H. Thijssen, E. C. Vermolen, M. Dijkstra and A. van Blaaderen, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 202–205.
- 3 L. Gonzalez-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Perez-Moreno and K. Clays, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2268–2285.
- 4 J. F. Galisteo-Lopez, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Perez, A. Blanco and C. Lopez, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 30–69.
- 5 C. Fenzl, T. Hirsch and O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 3318–3335.
- 6 J. H. Lee, C. Y. Koh, J. P. Singer, S. J. Jeon, M. Maldovan, O. Stein and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 532–569.
- 7 A. Stein, B. E. Wilson and S. G. Rudisill, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2763–2803.
- 8 J. Ge and Y. Yin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2011, **50**, 1492–1522.
- 9 Y. Takeoka, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 6059–6074.
- 10 C. I. Aguirre, E. Reguera and A. Stein, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 2565–2578.
- 11 J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse and S. A. Asher, *Science*, 1996, **274**, 959960.
- 12 J. H. Lee, C. Y. Koh, J. P. Singer, S. J. Jeon, M. Maldovan, O. Stein and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 532–569.
- 13 K. R. Phillips, N. Vogel, Y. Hu, M. Kolle, C. C. Perry and J. Aizenberg, *Chem. Mater.*, 2014, 1622–1628.

- 14 K. Rhee do, B. Jung, Y. H. Kim, S. J. Yeo, S. J. Choi, A. Rauf, S. Han, G. R. Yi, D. Lee and P. J. Yoo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 9950–9954.
- 15 J. Zhao, Y. Liu and Y. Yu, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 10262–10267.
- 16 J. Kim, S. A. Bencherif, W. A. Li and D. J. Mooney, *Macromol. Rapid Commun.*, 2014, **35**, 1578–1586.
- 17 J. Cui, W. Zhu, N. Gao, J. Li, H. Yang, Y. Jiang, P. Seidel, B. J. Ravoo and G. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 3844–3848.
- 18 M. Retsch and U. Jonas, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 5381–5389.
- 19 J. Zhou, H. Li, L. Ye, J. Liu, J. Wang, T. Zhao, L. Jiang and Y. Song, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 22303–22308.
- 20 B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K. H. Sandhage and J. Aizenberg, *PNAS*, 2010, **107**, 10354–10359.
- 21 G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch and G. A. Ozin, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2528–2554.
- 22 P. Jiang, G. N. Ostojic, R. Narat, D. M. Mittleman and V. L. Colvin, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 389–393.
- 23 B. Griesebock, M. Egen and R. Zentel, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 4023–4025.
- 24 H.-L. Li and F. Marlow, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1803–1810.
- 25 P. Jiang and M. J. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 13778–13786.
- 26 A. Mihi, M. Ocaña and H. Míguez, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 2244–2249.
- 27 C. E. Finlayson, P. Spahn, D. R. Snoswell, G. Yates, A. Kontogeorgos, A. I. Haines, G. P. Hellmann and J. J. Baumberg, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1540–15444.
- 28 A. Kontogeorgos, D. R. E. Snoswell, C. E. Finlayson, J. J. Baumberg, P. Spahn and G. P. Hellmann, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 233909.
- 29 H. S. Wong, M. Mackley, S. Butler, J. Baumberg, D. Snoswell, C. Finlayson and Q. Zhao, *J. Rheol.*, 2014, **58**, 397–409.
- 30 T. Ruhl and G. P. Hellmann, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**, 3502–3505.
- 31 T. Ruhl, P. Spahn and G. P. Hellmann, *Polymer*, 2003, **44**, 7625–7634.
- 32 O. L. J. Pursiainen, J. J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn and T. Ruhl, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 1484–1487.
- 33 C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn and M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 10623–10632.
- 34 C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann and M. Rehahn, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 2309–2318.
- 35 B. Pittenger, N. Erina and S. Chanmin, *Bruker Application Note #128*, 2009.
- 36 B. V. Derjaguin, V. M. Muller and Y. P. Toporov, *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, **53**, 314–326.
- 37 C. Graf and A. van Blaaderen, *Langmuir*, 2002, **18**, 524–534.
- 38 C. G. Schäfer, S. Heidt, D. Scheid and M. Gallei, *AAP Archives*, 2014, in press.
- 39 C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stuhn and M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.*, 2014, **35**, 1852–1860.
- 40 W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**, 62–69.
- 41 N. Hatto, T. Cosgrove and M. Snowden, *Polymer*, 2000, **41**, 7133–7137.
- 42 M. Karg, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan and T. Hellweg, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 2298–2301.
- 43 C. Liu, J. Guo, W. Yang, J. Hu, C. Wang and S. Fu, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 4764.
- 44 P. Jiang, K. Hwang, D. Mittleman, J. Bertone and V. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11630–11637.
- 45 P. Jiang, J. F. Bertone and V. L. Colvin, *Science*, 2001, **291**, 453–457.
- 46 H. Saito, Y. Takeoka and M. Watanabe, *Chem. Commun.*, 2003, 2126.
- 47 Y. Takeoka and M. Watanabe, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 199–201.
- 48 Y. Takeoka and M. Watanabe, *Langmuir*, 2003, **19**, 9104–9106.
- 49 C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann and M. Gallei, *Langmuir*, 2013, **29**, 11275–11283.
- 50 C. G. Schäfer, M. Biesalski, G. P. Hellmann, M. Rehahn and M. Gallei, *J. Nanophotonics*, 2013, **7**, 070599.
- 51 C. G. Schäfer, S. Vowinkel, G. P. Hellmann, T. Herdt, C. Contiu, J. J. Schneider and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 7960–7975.
- 52 D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 2583–2590.
- 53 O. L. J. Pursiainen, J. J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn and T. Ruhl, *Opt. Express*, 2007, **15**, 9553–9561.

---

## 8. Zusammenfassung

---

In dieser Arbeit wurden neuartige intelligente Opal- und Inversopalfilme auf Polymerbasis für zukünftige Anwendungen als Dekorfolien, Sensormaterialien, als Materialien mit neuen Sicherheitsmerkmalen und für die optische Datenspeicherung entwickelt, deren optische Eigenschaften durch verschiedene externe Stimuli schnell, effizient und vollständig reversibel geschaltet werden können. Diese Filme wurden mit der Methode der Schmelzscherung erzeugt, die in Vorgängerarbeiten bereits erfolgreich für die Herstellung von Filmen aus polymeren und hybriden Kern-Zwischenschicht-Schale(CIS)-Partikeln mit harten Kernen und darauf gepfropften, aufschmelzbaren und verfilmbaren Polymerschalen eingesetzt wurde. Nach der Partikelorganisation in der Schmelze der Polymerschalen liegen die harten Kerne der CIS-Partikel in einem dichtest-gepackten Kristallgitter vor, das in die Matrix der Polymerschalen eingebettet ist. Diese Polymerfilme zeigen aufgrund des Brechungsindexkontrastes zwischen den Kernen und der Polymermatrix die optischen Eigenschaften von kolloidalen photonischen Kristallen. Das Organisationsverfahren der Schmelzscherung ist schnell und universell anwendbar und bot deshalb die besten Voraussetzungen für die Herstellung von Stimuli-responsiven Opal- und Inversopalfilmen.

Diese Filme besaßen hierfür jedoch noch einen wesentlichen Nachteil: Im Film waren die verschiedenen CIS-Partikel nicht miteinander vernetzt. Die Filme verformten sich deshalb bislang bereits bei geringer thermischer oder mechanischer Belastung permanent und verloren unter der Einwirkung von Lösungsmitteln oder Chemikalien ihre exzellenten optischen Eigenschaften. Deshalb war eine entscheidende Weiterentwicklung dieser Arbeit die Erarbeitung von effizienten Vernetzungsstrategien, mit der die Filme nach ihrer Herstellung in der Schmelze mit chemischen Vernetzungspunkten versehen und stabilisiert werden konnten. Hierfür wurden systematisch verschiedene Synthese- und Vernetzungsstrategien entwickelt, die den Zugang zu chemisch und mechanisch stabilen und freitragenden Polymerfilmen ermöglichten. Diese wurden insbesondere hinsichtlich der finalen optischen Eigenschaften der Opalfilme aber auch hinsichtlich ihrer Vernetzungseffizienz bewertet.

Zunächst wurde eine, in früheren Studien erarbeitete, nachträgliche Thermovernetzungsstrategie mit blockierten Diisocyanaten weiterentwickelt, für die die Schalen der CIS-Partikel bereits während ihrer Synthese mit HEMA funktionalisiert werden mussten. Den aufgeschmolzenen CIS-Partikeln wurde dann ein blockiertes Diisocyanat zugesetzt, das bei den Temperaturen der Schmelzorganisation stabil war und erst nach der Herstellung der Filme durch eine gezielte Temperaturbehandlung die Schutzgruppe abspaltete. Die anschließende Reaktion zwischen den Hydroxy-Funktionen der Filmmatrix und dem Diisocyanat führte zur Ausbildung von stabilen Vernetzungspunkten, wodurch mechanisch stabile und reversibel deformierbare Filme mit exzellenten optischen Eigenschaften hergestellt werden konnten. Eine effiziente Vernetzung erforderten jedoch unvorteilhaft lange Temperaturbehandlungen.

Deshalb wurde eine neue Monomervernetzungsstrategie basierend auf der freien radikalischen Polymerisation entwickelt. Hierfür wurden multifunktionelle (Meth-)Acrylatmonomere und UV-Initiatoren in die Schmelze der CIS-Partikel eingearbeitet. Nach der Herstellung der Filme wurde dann die radikalische Polymerisation durch die Bestrahlung mit UV-Licht eingeleitet. Im Vergleich zur Thermovernetzung schritt die Monomervernetzung dabei auf einer Zeitskala von Sekunden bis hin zu wenigen Minuten voran. Gleichzeitig konnte eine höhere mechanische Festigkeit der Filme erzielt werden und die mechanischen Eigenschaften der Filme konnten gezielt über den Anteil an zugesetztem Monomer eingestellt werden. Darüber hinaus führte der Zusatz von flüssigen Monomeren zu einer verbesserten Verarbeitbarkeit, wodurch Filme mit außerordentlich guten optischen Eigenschaften hergestellt werden konnten.

Nach dieser Weiterentwicklung konnte das Verfahren der Schmelzscherung dann für die Herstellung von intelligenten Opal- und Inversopalfilmen eingesetzt werden, deren optische Eigenschaften durch verschiedene externe Stimuli effizient und vollständig reversibel geschaltet werden konnten. Hierfür konnten die exzellenten optischen Eigenschaften der Polymer-Opalfilme mit verschiedenen Stimuli-responsiven Polymeren kombiniert werden, indem neue Synthesestrategien für funktionelle monodisperse Polymerpartikel mit einer internen CIS-Partikelarchitektur entwickelt wurden, die nach anschließender Organisation in der Schmelze den direkten Zugang zu Stimuli-responsiven Polymer-Opalfilmen ermöglichten. Mit dieser universellen Synthesestrategie konnten funktionelle Monomere sowohl in die Kerne als auch in die Schalen der CIS-Partikel eingebaut werden. Darüber hinaus konnten auch Multischalen-



---

Partikel mit kombinierten Stimuli-responsiven Eigenschaften hergestellt werden. Neben der Stimuli-responsiven Eigenschaften konnte aber auch die Zusammensetzung der Partikel gezielt variiert werden: Die Synthese ermöglichte sowohl den Aufbau von polymeren als auch hybriden Partikel aus verschiedenen Stimuli-responsiven Polymeren. Aus diesen neuartigen Partikelsystemen konnten dann erfolgreich verschiedenen Opal- und Inversopalfilme präpariert werden. Folgende Stimuli-responsive Opale und Inversopale wurden erfolgreich entwickelt:

Die nachträgliche Vernetzung gewährleistete nicht nur die mechanische Stabilität der Opalfilme sondern ermöglichte auch den Zugang zu mechanochromen Opal- und Inversopalfilmen. Wegen der elastomeren Eigenschaften konnten die Reflexionsfarben der Filme unter mechanischer Be- und Entlastung vollständig reversibel geschaltet werden. Eine Dehnung der Filme änderte sowohl die Symmetrie als auch den Abstand des kolloidal-kristallinen Gitters und bewirkte eine effektive Blauverschiebung des reflektierten Lichts durch das gesamte sichtbare Lichtspektrum, mit einheitlichen Farbtönen unter allen Dehnungen. Hieraus ergeben sich interessante Anwendungen der elastomeren Opalfilme, beispielsweise als Dehnungssensoren, als schaltbare Reflektoren und als durchstimbare Lichtbarrieren. Der derzeitige Kenntnisstand spricht deshalb dafür, dass sich insbesondere die vernetzten elastomeren Opalfilme als kostengünstiges aktives Material in verschiedenen optischen Bauteilen bewähren könnten.

Erstmals konnten auch Opalfilme auf der Basis von polymeren CIS-Partikeln mit unvernetzten PS-Kernen mit dem Schmelzverfahren hergestellt werden, die in eine hochvernetzte elastomere PEA-Matrix eingebettet waren. Die optischen Eigenschaften der Opalfilme konnten durch einen mechanisch und thermisch induzierten Formübergang der eingebetteten Kern-Partikel vollständig reversibel geschaltet werden. Diese neue Art von Opalfilmen mit reversibel schaltbaren optischen Eigenschaften auf Basis des vollständig reversiblen Formübergangs der eingebetteten Kerne zu oblaten Sphäroiden oder zu sphärischen Partikeln könnte sich zukünftig in der Anwendung als Deformationssensor bewähren.

Zudem konnten neuartige, auf Papier geträgerte Composit-Opale hergestellt werden, die ein sehr schnelles und vollständig reversibles solvatochromes Verhalten zeigten. Im Gegensatz zu den bisherigen Strategien, wurde die Schmelze-Organisation der polymeren CIS-Partikel aus vernetzten PS-Kernen und einer P(EA-co-IBMA-co-HEMA)-Schale direkt auf der Oberseite eines hochporösen Papiers durchgeführt. Die hohe Porosität der verwendeten Papiere sorgte für eine extrem schnelle Aufnahme und Abgabe von organischen Lösungsmitteln. Die Filme änderten dabei ihre Reflexionsfarben auf der Zeitskala von Millisekunden und die Brillanz der Farben wurde gleichzeitig extrem verstärkt. Dieses neuartige und sehr einfache Herstellungsverfahren für papiergestützte Polymer-Opalfilme eröffnet den Zugang zu vollständig reversibel schaltbaren solvatochromen Compositfilmen, die sich als kostengünstige Lösungsmittelsensoren in einer Vielzahl von optischen Sensoranwendungen bewähren könnten.

Weiterhin konnten thermo-responsive und vollständig reversibel dehnbare elastomere Opalfilme auf der Basis neuartiger CIS-Partikel aus vernetzten PS-Kernen und einer P(DEGMEMA-co-EA)-Schale mit exzellenten thermo- und mechanochromen Eigenschaften hergestellt werden. Die Opalfilme konnten darüber hinaus mit einer orts aufgelösten UV-Vernetzung mit bunten Mustern bedruckt werden, deren Reflexionsfarben stark winkelabhängig waren. Die Reflexionsfarbe der entsprechenden Muster konnten außerdem durch eine Änderung der Temperatur reversibel geschaltet werden. Insbesondere die orts aufgelöste Vernetzung der Opalfilme, und somit die Herstellung von zusätzlich optisch, thermisch oder mechanisch ansprechbaren Domänen, die wiederholt adressiert werden konnten, erweitern den möglichen Anwendungsbereich dieser Filme. Solche Materialien könnten sich zukünftig als fälschungssichere Merkmale oder kleinste optische Sensoren („lab-on-a-chip“) bewähren.

Darüber hinaus konnten Licht-, thermo- und mechano-responsive elastomere Opalfilme durch den räumlich begrenzten Einbau eines neuartigen polymerisierbaren, licht- und temperaturempfindlichen fluoreszierenden Rhodamin B-Derivates (RhBMA) in die PS-Kerne oder die P(EA-co-IBMA-co-HEMA)-Schale der polymeren CIS-Partikel hergestellt werden. Die thermo- und photochromen Eigenschaften des eingebauten Farbstoffes konnten genutzt werden, um die Filme mit fluoreszierenden Informationen zu beschreiben. Die photoaktivierte Information konnte anschließend bei erhöhten Temperaturen einfach wieder gelöscht werden, womit die prinzipielle Eignung für die reversible optische Datenspeicherung demonstriert werden konnte. Zusätzlich überlappte die Pseudobandlücke der Opalfilme bei kleineren Winkeln zunehmend mit der Emissionsbande des Farbstoffes, wodurch die Fluoreszenz des Farbstoffes zunächst teilweise und dann vollständig unterdrückt wurde. Diese hochfunktionalen Filme sind deshalb

---

besonders interessant für zukünftige optoelektronische Anwendungen. Diese könnten sich in der Praxis als kostengünstige wiederbeschreibbare optische Datenspeicher, als aktives Lasermaterial oder optische Sensoren bewähren.

Mit dem Schmelzverfahren konnten außerdem harte und freitragende Hybridopalfilme mit vollständig reversiblen thermochromen Eigenschaften auf der Basis neuartiger CIS-Partikel aus Silica-Kernen und P(NIPAM-co-MMA)-Schalen hergestellt werden. Beim Unterschreiten der LCST quollen die Filme in Wasser stark auf, was sowohl mit einer Rotverschiebung des Bragg-Peaks als auch mit einer Zunahme der Peakintensität und Peakbreite verbunden war. Die Kombination von Schmelzorganisationsverfahren mit komplexen Stimuli-responsiven Hybridpartikelarchitekturen eröffnete somit den Zugang zu hochgeordneten, freitragenden thermoplastischen Filmen mit einem faszinierenden optischen Ansprechverhalten. Aufgrund der rein thermoplastischen und mechanisch robusten Filmmatrix sollten diese Filme als thermoplastische Farbeffektfolien oder als pulverförmige Farbeffektpigment verwendbar sein. Darüber hinaus sollten sich diese Filme in inverse Polymeropale für stabile, geordnete poröse Schichten umwandeln lassen.

Weiterhin konnten mechano-, thermo- und Lösungsmittel-responsive Polymer-Inversopale auf der Basis von CIS-Partikeln bestehend aus Silica-Kernen und einer elastomeren P(DEGMEMMA-co-EA)-Schale aufgebaut werden. Nach der Verarbeitung in der Schmelze konnten die Silica-Kerne aus den Hybridfilmen mit Flusssäure ausgeätzt und diese in polymere Inversopale umgewandelt werden, wobei die Brillanz der Reflexionsfarben extrem verstärkt wurde. Das optische Ansprechverhalten der elastomeren Hydrogelfilme wurde in Bezug auf mechanische Belastung, Temperaturänderung und das Quellen mit Lösungsmittel genauer untersucht. Sowohl durch mechanischer Be- und Entlastung als auch beim Unter- und Überschreiten der LCST konnte die Reflexionsfarbe der Filme reversibel geschaltet werden. Darüber hinaus konnte die Lichtreflexion durch abwechselndes Eintauchen in reines Wasser und reines DEG sehr wirkungsvoll von einem „An“- in einen „Aus“-Zustand geschaltet werden. Auf Basis der Schmelzorganisation von hybriden Silica-Polymer-CIS-Partikeln gelang es also, großflächige Hybridopalfilme mit elastomeren Eigenschaften zu erzeugen und daraus in einem einzigen Schritt mechano-, thermo- und solvatochrome Inversopalfilme. Aufgrund der leicht skalierbaren Herstellung und der hervorragenden Stabilität der Filme zusammen mit der Fähigkeit der schnellen Schaltung der optischen Eigenschaften ist ihr Einsatzpotential vielfältig. Diese könnten sich möglicherweise für schaltbare Reflektor- und Sensoranwendungen und als Sicherheitsmerkmale bewähren.

Die möglichen Anwendungsbereiche der partikelbasierten Hybridmaterialien wurden in dieser Arbeit jedoch über die Opalfilme hinaus ausgeweitet. So konnten auch hybride Himbeerpartikel sowie anorganische Hohlkugeln, Inversopale und makroporöse Schichten für hydrophobe Oberflächen, Lithiumionenelemente und gehärtete Membranen entwickelt werden. In zukünftigen Arbeiten sollen diese Materialien weiter optimiert werden, aber auch der Anwendungsbereich der Stimuli-responsiven Opalfilme, neben den bereits angedeuteten Anwendungen als Dekorfolien, Sensormaterialien, Sicherheitsmerkmale, optische Datenspeicher und aktive Lasermaterialien, insbesondere auf schaltbare Membranen ausgedehnt werden.

Die Grundvoraussetzung für die breite Anwendung solcher Stimuli-responsiven Opal- und Inversopalfilme im Bereich der optischen Sensorik, Sicherheitsmerkmale und Optoelektronik ist jedoch eine praktikable Verarbeitungstechnologie, mit der praxistaugliche Filme großflächig, schnell und effizient hergestellt werden können. Ein weiterer Teil dieser Arbeit befasste sich deshalb mit der Übertragung der Schmelztechnik auf ein kontinuierliches Herstellungsverfahren, mit dem CIS-Partikel großflächig zu homogenen Opalfilmen mit minimalen Defekten auf der Kilometerlängenskala verarbeitet werden konnten. Hierfür wurden praxistaugliche Synthese- und Präparationsverfahren, von der Synthese und Aufarbeitung der Polymerpartikel, über die kontinuierliche Verarbeitungstechnologie bis hin zur nachträglichen Stabilisierung der Filme, bis zur Industriereife entwickelt. Im Einzelnen waren folgenden Entwicklungen notwendig:

Zunächst musste ein skalierbares Syntheseverfahren für submikroskopische Polymerpartikel erarbeitet werden, das verlässlich reproduzierbare Produkte liefert. Polymere CIS-Partikel aus vernetzten Kernen, einer vernetzten Zwischenschicht und darauf gepfropften (Meth-)Acrylschalen wurden mit einem mehrstufigen Emulsionspolymerisationsverfahren synthetisiert. Nach dem Scale-Up der Synthesen und der Variation der Polymerzusammensetzung konnten optimierte Rezepturen ausgearbeitet werden. Mit

---

der ausgearbeiteten Basisrezeptur gelang die erheblich verbesserte und reproduzierbare Synthese von CIS-Partikeln im 10L-Reaktor, die darüber hinaus eine gezielte Steuerung der Partikelgröße durch die Variation der Emulgatorkonzentration ermöglichte. Die CIS-Partikel konnten anschließend durch Fällern vollständig aus ihrer Dispersion abgetrennt werden. Nach der Trocknung und Granulierung konnte das Vorläufermaterial mit verschiedenen Additiven vorgemischt und direkt für das Schmelzeverfahren eingesetzt werden.

Für die Verarbeitung der CIS-Partikel wurde dann ein kontinuierliches Verfahren entwickelt, mit dem Opalfolien schnell, kontinuierlich und großflächig aus der Polymerschmelze durch Compoundieren, Extrudieren und Kalandrieren erhalten werden können. Dieses Verfahren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit bis zur Praxisreife ausgearbeitet und weiterentwickelt, sodass nun praxistaugliche Filme auf der Kilometerlängenskala zugänglich sind. Die erzeugten Filme hatten jedoch immer noch einen entscheidenden Nachteil: Eine hohe Ordnung der Kernpartikel konnte nur in der Nähe der Oberfläche erreicht werden, wohingegen die Kernpartikel über den Großteil der Filmdicke vollständig ungeordnet vorlagen. In diesem Stadium zeigen die Filme deshalb nur schwache Reflexionsfarben.

Zur weiteren Verbesserung der Ordnung der kontinuierlichen Filme musste deshalb ein abschließender Verarbeitungsschritt eingeführt werden. Für die Nachordnung der Opalfilme wurde in den letzten Jahren in enger Zusammenarbeit mit unseren Projektpartnern die „Bending-Induced Oscillatory Shearing“ (BIOS)-Technik entwickelt. Dieses Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals für die Herstellung von großflächigen Opalfilmen eingesetzt und war somit der Eckpfeiler für die Herstellung hochgeordneter Filme auf der Kilometerlängenskala. Die Kristallisation im BIOS-Prozess begann an den Oberflächen der Filme und entwickelte sich schnell über die komplette Filmdicke, wodurch hochgeordnete Filme mit brillanten Reflexionsfarben kontinuierlich hergestellt werden konnten, die zu annähernd 100 % kristallin waren. Im Vergleich zu früheren Verfahren ist diese BIOS-Technik deshalb ein Meilenstein in der Organisation von CIS-Partikeln, die hochgeordnete Filme mit exzellenten optischen Eigenschaften auf der Kilometerlängenskala schnell herzustellen erlaubt. Aufgrund der äußerst schnellen Vernetzungsreaktion konnte das Verfahren der Monomervernetzung außerdem in die kontinuierliche Großproduktion integrieren werden, sodass damit praxistaugliche Filme auf der Kilometerlängenskala hergestellt werden konnten.

Mit der erarbeiteten Verarbeitungstechnologie konnten alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Partikelchargen erfolgreich zu kontinuierlichen Filmen mit exzellenten optischen Eigenschaften verarbeitet werden. Die optischen Eigenschaften der Filme wurden insbesondere mit der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie charakterisiert. Trotz des niedrigen Brechungsindexkontrastes der Polymer-Opalfilme zeigten die UV/Vis-Messungen äußerst intensive und dabei sehr schmale Bragg-Peaks und die Filme reflektierten beinahe reine Spektralfarben. Die Reflexionsfarben der Opalfilme konnten durch die Variation des Partikeldurchmessers vom gesamten sichtbaren bis in den NIR-Bereich eingestellt werden. Alle Opalfilme zeigten außerdem winkelabhängige Reflexionsfarben mit einheitlichen Farbtönen unter allen Winkeln, die auch bei sehr flachen Winkeln noch zu erkennen waren. Die Spektren waren deshalb unter allen Winkeln durch einen ausgeprägten Bragg-Peak gekennzeichnet, der sowohl die hohe Ordnung der Kernpartikel belegte als auch die hohe Fernordnung der Opalfilme bewies. Wegen der brillanten winkelabhängigen Reflexionsfarben eignen sich die elastomeren Opalfilme primär als reflektierende Farbfolien für den Dekorbereich. Dieser Effekt kann jedoch auch dazu verwendet werden, die Reflexion von Licht einer bestimmten Wellenlänge durch Kippen oder Drehen der Filme reversibel an- und auszuschalten und ist deshalb besonders interessant für zukünftige Anwendungen in allen Bereichen in denen eine richtungsabhängige und steuerbare Lichtreflexion benötigt wird wie beispielsweise in effizienten Lichtleitern, Leuchtdioden oder Solarzellen




## 9. Anhang

### 9.1. Genehmigungen für die Verwendung von Abbildungsinhalten anderer Verlage



[Home](#) [Account Info](#) [Help](#)



**Title:** Gold bugs and beyond: a review of iridescence and structural colour mechanisms in beetles (Coleoptera)

**Author:** Ainsley E Seago, Parrish Brady, Jean-Pol Vigneron, Tom D Schultz

**Publication:** Interface

**Publisher:** The Royal Society

**Date:** 2009-04-06

Copyright © 2009, The Royal Society

Logged in as:  
Christian Schäfer

Account #:  
3000962936

[LOGOUT](#)

#### Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Christian Schäfer ("You") and The Royal Society ("The Royal Society") consists of your license details and the terms and conditions provided by The Royal Society and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[Get the printable license.](#)

License Number	3722450899876
License date	Oct 05, 2015
Licensed Content Publisher	The Royal Society
Licensed Content Publication	Interface
Licensed Content Title	Gold bugs and beyond: a review of iridescence and structural colour mechanisms in beetles (Coleoptera)
Licensed Content Author	Ainsley E Seago, Parrish Brady, Jean-Pol Vigneron, Tom D Schultz
Licensed Content Date	2009-04-06
Licensed Content Volume	6
Licensed Content Issue	Suppl 2
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/educational
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/images
Quantity	1
Will you be translating?	no
Circulation	8
Order reference number	None
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-Responsive Polymer-Opalfilme
Expected completion date	Dec 2015
Estimated size (number of pages)	200
Requestor Location	Christian Schäfer Ernst-Berl-Institute Technical University of Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany 64287 Attn: Christian Schäfer
Billing Type	Credit Card
Credit card info	Master Card ending in 6187
Credit card expiration	06/2017
Price	3.74 EUR
Tax/VAT (19%)	0.71 EUR
Total	4.45 EUR

[ORDER MORE](#) [CLOSE WINDOW](#)

Abbildung 1: Fotos und Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen von natürlichen photonischen Nanoarchitekturen, die weißes Licht farbselektiv reflektieren: (a) Prachtkäfer,<sup>[37, 47]</sup> (b) blauer Morphofalter,<sup>[38, 48]</sup> und (c) natürlicher Opadelstein.<sup>[31]</sup>

(Adaptiert mit Genehmigung von „The Royal Society“)



**Title:** Polarized iridescence of the multilayered elytra of the Japanese jewel beetle, *Chrysochroa fulgidissima*  
**Author:** Doekele G. Stavenga, Bodo D. Wilts, Hein L. Leertouwer, Takahiko Hariyama  
**Publication:** Philosophical Transactions B  
**Publisher:** The Royal Society  
**Date:** 2011-03-12  
Copyright © 2011, The Royal Society

Logged in as:  
Christian Schäfer  
Account #: 3000962936

LOGOUT

## Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Christian Schäfer ("You") and The Royal Society ("The Royal Society") consists of your license details and the terms and conditions provided by The Royal Society and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

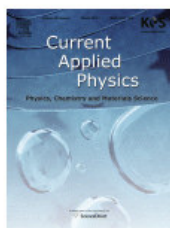
[Get the printable license.](#)

License Number	3722450523162
License date	Oct 05, 2015
Licensed Content Publisher	The Royal Society
Licensed Content Publication	Philosophical Transactions B
Licensed Content Title	Polarized iridescence of the multilayered elytra of the Japanese jewel beetle, <i>Chrysochroa fulgidissima</i>
Licensed Content Author	Doekele G. Stavenga, Bodo D. Wilts, Hein L. Leertouwer, Takahiko Hariyama
Licensed Content Date	2011-03-12
Licensed Content Volume	366
Licensed Content Issue	1565
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/educational
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/images
Quantity	1
Will you be translating?	no
Circulation	8
Order reference number	None
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-Responsive Polymer-Opalfilme
Expected completion date	Dec 2015
Estimated size (number of pages)	200
Requestor Location	Christian Schäfer Ernst-Berl-Institute Technical University of Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany 64287 Attn: Christian Schäfer
Billing Type	Credit Card
Credit card info	Master Card ending in 6187
Credit card expiration	06/2017
Price	3.74 EUR
Tax/VAT (19%)	0.71 EUR
Total	4.45 EUR

ORDER MORE

CLOSE WINDOW

Abbildung 1: Fotos und Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen von natürlichen photonischen Nanoarchitekturen, die weißes Licht farbselektiv reflektieren: (a) Prachtkäfer,<sup>[37, 47]</sup> (b) blauer Morphofalter,<sup>[38, 48]</sup> und (c) natürlicher Opaledelstein.<sup>[31]</sup>  
(Adaptiert mit Genehmigung von „The Royal Society“)



**Title:** Replication of butterfly wing microstructures using molding lithography  
**Author:** Shao-Hui Kang, Tzu-Yao Tai, Te-Hua Fang  
**Publication:** Current Applied Physics  
**Publisher:** Elsevier  
**Date:** March 2010  
Copyright © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

Logged in as:  
Christian Schäfer  
Account #: 3000962936

LOGOUT

### Order Completed

Thank you very much for your order.

This is a License Agreement between Christian Schäfer ("You") and Elsevier ("Elsevier"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier, and the [payment terms and conditions](#).

[Get the printable license.](#)

License Number	3722451404895
License date	Oct 05, 2015
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	Current Applied Physics
Licensed content title	Replication of butterfly wing microstructures using molding lithography
Licensed content author	Shao-Hui Kang, Tzu-Yao Tai, Te-Hua Fang
Licensed content date	March 2010
Licensed content volume number	10
Licensed content issue number	2
Number of pages	6
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Original figure numbers	Figure 2
Title of your thesis/dissertation	Stimuli-Responsive Polymer-Opalfilme
Expected completion date	Dec 2015
Estimated size (number of pages)	200
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Permissions price	0.00 EUR
VAT/Local Sales Tax	0.00 EUR / 0.00 GBP
Total	0.00 EUR

ORDER MORE...

CLOSE WINDOW

Abbildung 1: Fotos und Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen von natürlichen photonischen Nanoarchitekturen, die weißes Licht farbbelektiv reflektieren: (a) Prachtkäfer,<sup>[37, 47]</sup> (b) blauer Morphofalter,<sup>[38, 48]</sup> und (c) natürlicher Opaledelstein.<sup>[31]</sup>  
(Adaptiert mit Genehmigung von „Elsevier“)





**Title:** Structural or pigmentary? Origin of the distinctive white stripe on the blue wing of a *Morpho* butterfly  
**Author:** Shinya Yoshioka, Shuichi Kinoshita  
**Publication:** Proceedings B  
**Publisher:** The Royal Society  
**Date:** 2006-01-22  
Copyright © 2006, The Royal Society

Logged in as:  
Christian Schäfer  
Account #: 3000962936

LOGOUT

### Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Christian Schäfer ("You") and The Royal Society ("The Royal Society") consists of your license details and the terms and conditions provided by The Royal Society and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[Get the printable license.](#)

License Number	3722460132742
License date	Oct 05, 2015
Licensed Content Publisher	The Royal Society
Licensed Content Publication	Proceedings B
Licensed Content Title	Structural or pigmentary? Origin of the distinctive white stripe on the blue wing of a <i>Morpho</i> butterfly
Licensed Content Author	Shinya Yoshioka, Shuichi Kinoshita
Licensed Content Date	2006-01-22
Licensed Content Volume	273
Licensed Content Issue	1583
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/educational
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/images
Quantity	1
Will you be translating?	no
Circulation	8
Order reference number	None
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-Responsive Polymer-Opalfilms
Expected completion date	Dec 2015
Estimated size (number of pages)	200
Requestor Location	Christian Schäfer Ernst-Berl-Institute Technical University of Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany 64287 Attn: Christian Schäfer
Billing Type	Credit Card
Credit card info	Master Card ending in 6187
Credit card expiration	06/2017
Price	3.74 EUR
Tax/VAT (19%)	0.71 EUR
Total	4.45 EUR

ORDER MORE

CLOSE WINDOW

Abbildung 1: Fotos und Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen von natürlichen photonischen Nanoarchitekturen, die weißes Licht farbselektiv reflektieren: (a) Prachtkäfer,<sup>[37, 47]</sup> (b) blauer Morphofalter,<sup>[38, 48]</sup> und (c) natürlicher Opaledelstein.<sup>[31]</sup>  
(Adaptiert mit Genehmigung von „The Royal Society“)



**Title:** Colour of Precious Opal  
**Author:** J. V. SANDERS  
**Publication:** Nature  
**Publisher:** Nature Publishing Group  
**Date:** Jan 1, 0019

Copyright © 19, Rights Managed by Nature Publishing Group

Logged in as:  
Christian Schäfer  
Account #:  
3000962936

LOGOUT

## Order Completed

Thank you very much for your order.

This is a License Agreement between Christian Schäfer ("You") and Nature Publishing Group ("Nature Publishing Group"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Nature Publishing Group, and the [payment terms and conditions](#).

[Get the printable license.](#)

License Number	3722460511402
License date	Oct 05, 2015
Licensed content publisher	Nature Publishing Group
Licensed content publication	Nature
Licensed content title	Colour of Precious Opal
Licensed content author	J. V. SANDERS
Licensed content date	Jan 1, 0019
Type of Use	reuse in a dissertation / thesis
Volume number	204
Issue number	4964
Requestor type	academic/educational
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Figures	Figure 7
Author of this NPG article	no
Your reference number	None
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-Responsive Polymer-Opalfilme
Expected completion date	Dec 2015
Estimated size (number of pages)	200
Total	0.00 EUR

ORDER MORE...

CLOSE WINDOW

Abbildung 1: Fotos und Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen von natürlichen photonischen Nanoarchitekturen, die weißes Licht farbbelektiv reflektieren: (a) Prachtkäfer,<sup>[37, 47]</sup> (b) blauer Morphofalter,<sup>[38, 48]</sup> und (c) natürlicher Opaledelstein.<sup>[31]</sup>  
(Adaptiert mit Genehmigung von „Nature Publishing Group“)



**Title:** Photonic Crystals : Molding the Flow of Light (Second Edition)  
**Article ID:** To be determined  
**Publication:** Publication1  
**Publisher:** CCC Reproduction  
**Date:** Sep 2, 2008  
 Copyright © 2008, CCC Reproduction

Logged in as:  
Christian Schäfer  
 Account #:  
3000962936

LOGOUT

## Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Christian Schäfer ("You") and Princeton University Press ("Princeton University Press") consists of your order details and the terms and conditions provided by Princeton University Press and Copyright Clearance Center.

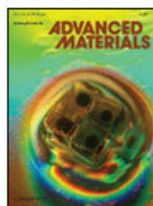
License number	Reference confirmation email for license number
License date	Dec 03, 2015
Licensed content publisher	Princeton University Press
Licensed content title	Photonic Crystals : Molding the Flow of Light (Second Edition)
Licensed content date	Sep 2, 2008
Type of use	Thesis/Dissertation
Requestor type	Academic institution
Format	Print, Electronic
Portion	chart/graph/table/figure
Number of charts/graphs/tables/figures	1
Title or numeric reference of the portion(s)	Chapter 1, Figure 1: Simple examples of one-, two-, and three-dimensional photonic crystals.
Title of the article or chapter the portion is from	Photonic crystals: molding the flow of light, Chapter 1: Introduction, An overview of the text
Editor of portion(s)	N/A
Author of portion(s)	J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade
Volume of serial or monograph	second edition
Page range of portion	page 4
Publication date of portion	2008
Rights for	Main product
Duration of use	Life of current and all future editions
Creation of copies for the disabled	no
With minor editing privileges	yes
For distribution to	Worldwide
In the following language(s)	Original language plus one translation
Specific languages	German
With incidental promotional use	no
Lifetime unit quantity of new product	Up to 499
Made available in the following markets	education/science
The requesting person/organization	Christian G. Schäfer
Order reference number	None
Author/Editor	Christian G. Schaefer
The standard identifier	17/4
The proposed price	for free
Title	Stimuli-Responsive Polymer-Opallime
Publisher	tuprints, repository of the Technische Universität Darmstadt
Expected publication date	Jan 2016
Estimated size (pages)	200
Requestor Location	Christian Schäfer Ernst-Berl-Institute Technical University of Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany 64287 Attn: Christian Schäfer
Billing Type	Invoice
Billing address	Christian Schäfer Ernst-Berl-Institute Technical University of Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany 64287 Attn: Christian Schäfer
Total (may include CCC user fee)	0.00 USD
Total	0.00 USD

CLOSE WINDOW

Abbildung 5: Schematische Darstellung von 1D, 2D und 3D photonischen Strukturen. Die verschiedenen Farben repräsentieren unterschiedliche Brechungsindizes, was die periodische Modulation des Brechungsindex in einer, zwei oder drei Raumrichtungen anzeigen soll.<sup>[4]</sup>

(Adaptiert mit Genehmigung von „Princeton University Press“)





**Title:** Materials Aspects of Photonic Crystals  
**Author:** C. López  
**Publication:** Advanced Materials  
**Publisher:** John Wiley and Sons  
**Date:** Oct 23, 2003  
Copyright © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Logged in as:  
Christian Schäfer

LOGOUT

### Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Christian Schäfer ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[Get the printable license.](#)

License Number	3722431201297
License date	Oct 05, 2015
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Advanced Materials
Licensed Content Title	Materials Aspects of Photonic Crystals
Licensed Content Author	C. López
Licensed Content Date	Oct 23, 2003
Licensed Content Pages	26
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	2
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 2 Figure 11
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-Responsive Polymer-Opalfilme
Expected completion date	Dec 2015
Expected size (number of pages)	200
Requestor Location	Christian Schäfer Ernst-Berl-Institute Technical University of Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany 64287 Attn: Christian Schäfer
Billing Type	Invoice
Billing address	Christian Schäfer Ernst-Berl-Institute Technical University of Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany 64287 Attn: Christian Schäfer
Total	0.00 EUR

ORDER MORE

CLOSE WINDOW

Abbildung 9: (Links) Facetten des fcc-Gitters eines Modellkristalls und elektronenmikroskopische Aufnahmen von vier Facetten ausgezeichneter Netzebenen:<sup>[105]</sup> (a) äußere (111)-Ebene, (b) innere (-111)-Ebene, (c) innere (220)-Ebene, (d) innere (200)-Ebene und eingezeichnete reziproke Gittervektoren  $G_{hkl}$ , die senkrecht auf den ausgezeichneten Netzebenen stehen; (e) zugehörige Brillouin-Zone im reziproken Raum mit eingezeichneten reziproke Gittervektoren  $G_{hkl}$ .<sup>[118]</sup>

Abbildung 10:<sup>[120]</sup> (a) Photonische Bandstrukturberechnung für einen Opal aus  $\text{SiO}_2$ -Kugeln (Pseudobandlücke ist rot markiert);<sup>[105]</sup> (b) Photonische Bandstrukturberechnung für einen Inversopal aus Silizium (Pseudobandlücke ist rot markiert, vollständige photonische Bandlücke ist blau markiert);<sup>[121]</sup> (c) Reflexionsmessung an einem Opal aus  $\text{SiO}_2$ -Kugeln entlang der (111)-Richtung; (d) Breite der Pseudobandlücke von Opalen und der vollständigen photonischen Bandlücke von inversopalen in Abhängigkeit des Brechungsindex des hochbrechenden Materials (niedrigbrechendes Material ist Luft, mit  $n_{\text{Luft}} = 1$ ).<sup>[110, 122]</sup>

(Adaptiert mit Genehmigung von „John Wiley and Sons“)



**Title:** Ordered Macroporous BiVO<sub>4</sub> Architectures with Controllable Dual Porosity for Efficient Solar Water Splitting  
**Author:** Min Zhou, Hao Bin Wu, Jian Bao, Lin Liang, Xiong Wen (David) Lou, Yi Xie  
**Publication:** Angewandte Chemie International Edition  
**Publisher:** John Wiley and Sons  
**Date:** Jun 14, 2013  
Copyright © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Logged in as:  
Christian Schäfer  
Account #:  
3000962936

LOGOUT

### Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Christian Schäfer ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[Get the printable license.](#)

License Number	3723591447797
License date	Oct 07, 2015
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Angewandte Chemie International Edition
Licensed Content Title	Ordered Macroporous BiVO <sub>4</sub> Architectures with Controllable Dual Porosity for Efficient Solar Water Splitting
Licensed Content Author	Min Zhou, Hao Bin Wu, Jian Bao, Lin Liang, Xiong Wen (David) Lou, Yi Xie
Licensed Content Date	Jun 14, 2013
Licensed Content Pages	5
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Scheme 1
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	German
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-Responsive Polymer-Opalfilme
Expected completion date	Dec 2015
Expected size (number of pages)	200
Requestor Location	Christian Schäfer Ernst-Berl-Institute Technical University of Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany 64287 Attn: Christian Schäfer
Billing Type	Invoice
Billing address	Christian Schäfer Ernst-Berl-Institute Technical University of Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany 64287 Attn: Christian Schäfer
Total	0.00 EUR

ORDER MORE

CLOSE WINDOW

Abbildung 10:<sup>[120]</sup> (a) Photonische Bandstrukturberechnung für einen Opal aus SiO<sub>2</sub>-Kugeln (Pseudobandlücke ist rot markiert);<sup>[105]</sup> (b) Photonische Bandstrukturberechnung für einen Inversopal aus Silizium (Pseudobandlücke ist rot markiert, vollständige photonische Bandlücke ist blau markiert);<sup>[121]</sup> (c) Reflexionsmessung an einem Opal aus SiO<sub>2</sub>-Kugeln entlang der (111)-Richtung; (d) Breite der Pseudobandlücke von Opalen und der vollständigen photonischen Bandlücke von inversopalen in Abhängigkeit des Brechungsindex des hochbrechenden Materials (niedrigbrechendes Material ist Luft, mit  $n_{\text{Luft}} = 1$ ).<sup>[110, 122]</sup>

(Adaptiert mit Genehmigung von „John Wiley and Sons“)



**Title:** Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres

**Author:** Alvaro Blanco, Emmanuel Chomski, Serguei Grabtchak, Marta Ibisate, Sajeev John et al.

**Publication:** Nature

**Publisher:** Nature Publishing Group

**Date:** May 25, 2000

Copyright © 2000, Rights Managed by Nature Publishing Group

Logged in as:  
Christian Schäfer  
Account #: 3000962936

[LOGOUT](#)

### Order Completed

Thank you very much for your order.

This is a License Agreement between Christian Schäfer ("You") and Nature Publishing Group ("Nature Publishing Group"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Nature Publishing Group, and the [payment terms and conditions](#).

[Get the printable license.](#)

License Number	3722480965404
License date	Oct 05, 2015
Licensed content publisher	Nature Publishing Group
Licensed content publication	Nature
Licensed content title	Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres
Licensed content author	Alvaro Blanco, Emmanuel Chomski, Serguei Grabtchak, Marta Ibisate, Sajeev John et al.
Licensed content date	May 25, 2000
Type of Use	reuse in a dissertation / thesis
Volume number	405
Issue number	6785
Requestor type	academic/educational
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Figures	Figure 3
Author of this NPG article	no
Your reference number	None
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-Responsive Polymer-Opalfilme
Expected completion date	Dec 2015
Estimated size (number of pages)	200
Total	0.00 EUR

[ORDER MORE...](#)[CLOSE WINDOW](#)

Abbildung 10:<sup>[120]</sup> (a) Photonische Bandstrukturberechnung für einen Opal aus SiO<sub>2</sub>-Kugeln (Pseudobandlücke ist rot markiert);<sup>[105]</sup> (b) Photonische Bandstrukturberechnung für einen Inversopal aus Silizium (Pseudobandlücke ist rot markiert, vollständige photonische Bandlücke ist blau markiert);<sup>[121]</sup> (c) Reflexionsmessung an einem Opal aus SiO<sub>2</sub>-Kugeln entlang der (111)-Richtung; (d) Breite der Pseudobandlücke von Opalen und der vollständigen photonischen Bandlücke von inversopalen in Abhängigkeit des Brechungsindex des hochbrechenden Materials (niedrigbrechendes Material ist Luft, mit  $n_{\text{Luft}} = 1$ ).<sup>[110, 122]</sup>

(Adaptiert mit Genehmigung von „Nature Publishing Group“)



WILEY

**Book:** Inverse Opal Photonics  
**Author:** Davy P. Gaillot, Christopher J. Summers  
**Publisher:** John Wiley and Sons  
**Date:** Jan 2, 2012  
Copyright © 2012, John Wiley and Sons

Logged in as:  
Christian Schäfer  
Account #: 3000962936

LOGOUT

## Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Christian Schäfer ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your order details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License number	Reference confirmation email for license number
License date	Oct 05, 2015
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Wiley eBooks
Licensed Content Title	Inverse Opal Photonics
Licensed Content Author	Davy P. Gaillot, Christopher J. Summers
Licensed Content Date	Jan 2, 2012
Licensed Content Pages	32
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 15.3
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Languages	German
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-Responsive Polymer-Opalfilm
Expected completion date	Dec 2015
Expected size (number of pages)	200
Requestor Location	Christian Schäfer Ernst-Berl-Institute Technical University of Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany 64287 Attn: Christian Schäfer
Billing Type	Invoice
Billing address	Christian Schäfer Ernst-Berl-Institute Technical University of Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany 64287 Attn: Christian Schäfer
Total	0.00 EUR

CLOSE WINDOW

Abbildung 10:<sup>[120]</sup> (a) Photonische Bandstrukturberechnung für einen Opal aus SiO<sub>2</sub>-Kugeln (Pseudobandlücke ist rot markiert);<sup>[105]</sup> (b) Photonische Bandstrukturberechnung für einen Inversopal aus Silizium (Pseudobandlücke ist rot markiert, vollständige photonische Bandlücke ist blau markiert);<sup>[121]</sup> (c) Reflexionsmessung an einem Opal aus SiO<sub>2</sub>-Kugeln entlang der (111)-Richtung; (d) Breite der Pseudobandlücke von Opalen und der vollständigen photonischen Bandlücke von inversopalen in Abhängigkeit des Brechungsindex des hochbrechenden Materials (niedrigbrechendes Material ist Luft, mit  $n_{\text{Luft}} = 1$ ).<sup>[110, 122]</sup>

(Adaptiert mit Genehmigung von „John Wiley and Sons“)

## 9.2. Genehmigungen für die Verwendung von eigenen Publikationen anderer Verlage



[Home](#) [Account Info](#) [Help](#)

**ACS Publications**  
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

**Title:** Thermo-cross-linked Elastomeric Opal Films  
**Author:** Christian G. Schäfer, Benjamin Viel, Goetz P. Hellmann, et al  
**Publication:** Applied Materials  
**Publisher:** American Chemical Society  
**Date:** Nov 1, 2013  
Copyright © 2013, American Chemical Society

Logged in as:  
Christian Schäfer  
Account #: 3000962936  
[LOGOUT](#)

### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

[BACK](#)[CLOSE WINDOW](#)

Kapitel 7.1.1. Thermisch vernetzte elastomere Opalfilme (Originaltitel: „Thermo-cross-linked Elastomeric Opal Films“ herausgegeben von „American Chemical Society“).

(Adaptiert mit Genehmigung von „American Chemical Society“)



ACS Publications  
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

**Title:** Fully Reversible Shape Transition of Soft Spheres in Elastomeric Polymer Opal Films

**Author:** Christian G. Schäfer, Daniel A. Smolin, Goetz P. Hellmann, et al

**Publication:** Langmuir

**Publisher:** American Chemical Society

**Date:** Sep 1, 2013

Copyright © 2013, American Chemical Society

Logged in as:

Christian Schäfer

Account #:  
3000962936

LOGOUT

#### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

BACK

CLOSE WINDOW

Kapitel 7.1.2. Vollständig reversibler Formübergang von weichen Kugeln in elastomeren Polymer-Opalfilme (Originaltitel: „Fully Reversible Shape Transition of Soft Spheres in Elastomeric Polymer Opal Films“ herausgegeben von „American Chemical Society“).

(Adaptiert mit Genehmigung von „American Chemical Society“)



---

### Information for authors reproducing their own SPIE material

As stated in the SPIE Transfer of Copyright agreement, authors, or their employers in the case of works made for hire, retain the following rights:

1. All proprietary rights other than copyright, including patent rights.
2. The right to make and distribute copies of the Paper for internal purposes.
3. The right to use the material for lecture or classroom purposes.
4. The right to prepare derivative publications based on the Paper, including books or book chapters, journal papers, and magazine articles, provided that publication of a derivative work occurs subsequent to the official date of publication by SPIE.

Thus, authors may reproduce figures and text in new publications. The SPIE source publication should be referenced.

### Web posting policy for papers published in SPIE Journals and Proceedings

SPIE grants to authors of papers published in an SPIE Journal or Proceedings the right to post an author-prepared version or an official version (preferred version) of the published paper on an internal or external server controlled exclusively by the author/employer, provided that (a) such posting is noncommercial in nature and the paper is made available to users without charge; (b) an appropriate copyright notice and full citation appear with the paper, and (c) a link to SPIE's official online version of the abstract is provided using the DOI (Document Object Identifier) link.

Citation [Christian G. Schäfer ; Markus Biesalski ; Goetz P. Hellmann ; Matthias Rehahn and Markus Gallei](#)

"Paper-supported elastomeric opal films for enhanced and reversible solvatochromic response", *J. Nanophoton.* 7(1), 070599 (Oct 29, 2013). ; <http://dx.doi.org/10.1117/1.JNP.7.070599>

Kapitel 7.1.3. Papiergestützte elastomere Opalfilme mit einem verbesserten und reversiblen solvatochromen Responsverhalten (Originaltitel: „Paper-supported elastomeric opal films for enhanced and reversible solvatochromic response“ herausgegeben von „SPIE - the international society for optics and photonics“).

(Adaptiert mit Genehmigung von „SPIE - the international society for optics and photonics“)



**Title:** Utilizing Stretch-Tunable Thermochromic Elastomeric Opal Films as Novel Reversible Switchable Photonic Materials  
**Author:** Christian G. Schäfer, Christina Lederle, Kristina Zentel, Bernd Stühn, Markus Gallei  
**Publication:** Macromolecular Rapid Communications  
**Publisher:** John Wiley and Sons  
**Date:** Sep 22, 2014  
© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Logged in as:  
Christian Schäfer  
Account #: 3000962936

LOGOUT

### Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Christian Schäfer ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[Get the printable license.](#)

License Number	3723581287918
License date	Oct 07, 2015
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Macromolecular Rapid Communications
Licensed Content Title	Utilizing Stretch-Tunable Thermochromic Elastomeric Opal Films as Novel Reversible Switchable Photonic Materials
Licensed Content Author	Christian G. Schäfer, Christina Lederle, Kristina Zentel, Bernd Stühn, Markus Gallei
Licensed Content Date	Sep 22, 2014
Licensed Content Pages	9
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	German
Title of your thesis / dissertation	Stimuli-Responsive Polymer-Opalfilme
Expected completion date	Dec 2015
Expected size (number of pages)	200
Requestor Location	Christian Schäfer Ernst-Berl-Institute Technical University of Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany 64287 Attn: Christian Schäfer
Billing Type	Invoice
Billing address	Christian Schäfer Ernst-Berl-Institute Technical University of Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany 64287 Attn: Christian Schäfer
Total	0.00 EUR

ORDER MORE

CLOSE WINDOW

Kapitel 7.1.4. Verwendung von Dehnungs-durchstimmbaren thermochromen elastomeren Opalfilmen als neuartige reversibel schaltbare photonische Materialien (Originaltitel: „Utilizing Stretch-Tunable Thermochromic Elastomeric Opal Films as Novel Reversible Switchable Photonic Materials“ herausgegeben von „John Wiley and Sons“).

(Adaptiert mit Genehmigung von „John Wiley and Sons“)



ACS Publications Title:  
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Reversible Light-, Thermo-, and  
Mechano-Responsive Elastomeric  
Polymer Opal Films

**Author:** Christian G. Schäfer, Markus  
Gallei, Jasmin T. Zahn, et al

**Publication:** Chemistry of Materials

**Publisher:** American Chemical Society

**Date:** Jun 1, 2013

Copyright © 2013, American Chemical Society

Logged in as:  
Christian Schäfer  
Account #: 3000962936

LOGOUT

#### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

BACK

CLOSE WINDOW

Kapitel 7.1.5. Reversibel schaltbare Licht-, thermo- und mechano-responsive elastomere Polymer-Opalfilme (Originaltitel: „Reversible Light-, Thermo-, and Mechano-Responsive Elastomeric Polymer Opal Films“ herausgegeben von „American Chemical Society“).

(Adaptiert mit Genehmigung von „American Chemical Society“)



Vinylphenylglycidyl ether-based colloidal architectures: high-functionality crosslinking reagents, hybrid raspberry-type particles and smart hydrophobic surfaces

S. Mehlhase, C. G. Schäfer, J. Morsbach, L. Schmidt, R. Klein, H. Frey and M. Gallei, *RSC Adv.*, 2014, 4, 41348  
DOI: 10.1039/C4RA08382B

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence](#). Material from this article can be used in other publications provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material.

Reproduced material should be attributed as follows:

- > For reproduction of material from NJC:  
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC.
- > For reproduction of material from PCCP:  
[Original citation] - Published by the PCCP Owner Societies.
- > For reproduction of material from PPS:  
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and RSC.
- > For reproduction of material from all other RSC journals:  
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry.

Information about reproducing material from RSC articles with different licences is available on our [Permission Requests page](#).

Kapitel 7.2.1. Vinylphenylglycidylether-basierte kolloidale Architekturen: Funktionelle Vernetzungsreagenzien, hybride himbeerrartige Partikel und intelligente hydrophobe Oberflächen (Originaltitel: „Vinylphenylglycidyl ether-based colloidal architectures: high-functionality crosslinking reagents, hybrid raspberry-type particles and smart hydrophobic surfaces“ herausgegeben von „The Royal Society of Chemistry“).

(Adaptiert mit Genehmigung von „The Royal Society of Chemistry“)

A polymer based and template-directed approach towards functional multidimensional micro-structured organic/inorganic hybrid materials

C. G. Schäfer, S. Vowinkel, G. P. Hellmann, T. Herdt, C. Contiu, J. J. Schneider and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 7960

DOI: 10.1039/C4TC00633J

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence](#). Material from this article can be used in other publications provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material.

Reproduced material should be attributed as follows:

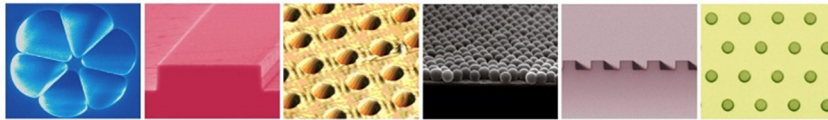
- > For reproduction of material from NJC:  
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC.
- > For reproduction of material from PCCP:  
[Original citation] - Published by the PCCP Owner Societies.
- > For reproduction of material from PPS:  
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and RSC.
- > For reproduction of material from all other RSC journals:  
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry.

Information about reproducing material from RSC articles with different licences is available on our [Permission Requests page](#).

Kapitel 7.2.2. Ein polymerbasiertes und Templat-gesteuertes Konzept für funktionale mehrdimensionale mikrostrukturierte organisch-anorganische Hybridmaterialien (Originaltitel: „A polymer based and template-directed approach towards functional multidimensional micro-structured organic/inorganic hybrid materials“ herausgegeben von „The Royal Society of Chemistry“).

(Adaptiert mit Genehmigung von „The Royal Society of Chemistry“)

# Advanced Architectures in Photonics 2014



21<sup>st</sup> – 24<sup>th</sup> September 2014, Prague, Czech Republic  
(Diplomat Hotel\*\*\*\* Prague)  
[www.aap-conference.com](http://www.aap-conference.com)

**C. G. Schäfer, S. Heidt, D. Scheid, M. Gallei, “Stimuli-responsive colloidal crystal films“, *Proc. AAP 2014*, 1, 15-18.**

Proceeding of the Advanced Architectures in Photonics  
<http://aap-conference.com/aap-proceedings>

ISSN: 2336-6036  
September 2014

Published by **Involved Ltd.**  
Address: Siroka 1, 53701, Chrudim, Czech Republic  
Email: [info@involved.cz](mailto:info@involved.cz), Tel. +420 732 974 096

## Editors

Jiri Orava

University of Cambridge  
Department of Materials Science and Metallurgy  
27 Charles Babbage Road  
CB3 0FS Cambridge  
United Kingdom

Tohoku University  
WPI-Advanced Institute for Materials Research  
(WPI-AIMR)  
2-1-1 Katahira, Aoba-ku  
980-8577 Sendai  
Japan

Tomas Kohoutek

Involved Ltd.  
Siroka 1  
537 01 Chrudim  
Czech Republic

Kapitel 7.2.3. Stimuli-responsive Kolloidkristallfilme (Originaltitel: „Stimuli-responsive colloidal crystal films“ herausgegeben von „Involved Ltd.“).

(Adaptiert mit Genehmigung von „Involved Ltd.“)



Smart polymer inverse-opal photonic crystal films by melt-shear organization for hybrid core-shell architectures

C. G. Schäfer, T. Winter, S. Heidt, C. Dietz, T. Ding, J. J. Baumberg and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 2204  
DOI: 10.1039/C4TC02788D

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence](#).  
Material from this article can be used in other publications provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material and it is not used for commercial purposes.

Reproduced material should be attributed as follows:

- > For reproduction of material from NJC:  
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC.
- > For reproduction of material from PCCP:  
[Original citation] - Published by the PCCP Owner Societies.
- > For reproduction of material from PPS:  
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and RSC.
- > For reproduction of material from all other RSC journals:  
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry.

Information about reproducing material from RSC articles with different licences is available on our [Permission Requests page](#).

Kapitel 7.2.4. Intelligente photonische Kristalle auf der Basis von polymeren Inversopalfilmen durch Schmelzscher-Organisation von hybriden Kern-Schale-Architekturen (Originaltitel: „Smart polymer inverse-opal photonic crystal films by melt-shear organization for hybrid core-shell architectures“ herausgegeben von „The Royal Society of Chemistry“).

(Adaptiert mit Genehmigung von „The Royal Society of Chemistry“)



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Fotos und Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen von natürlichen photonischen Nanoarchitekturen, die weißes Licht farbselektiv reflektieren: (a) Prachtkäfer, <sup>[37, 47]</sup> (b) blauer Morphofalter, <sup>[38, 48]</sup> und (c) natürlicher Opaledelstein. <sup>[31]</sup> .....	6
Abbildung 2: Schematische Darstellung der reversiblen Konformationsänderung einer Polymerkette in Lösungen und des reversiblen Volumenphasenübergangs eines gequollenen Polymernetzwerks unter dem Einfluss eines äußeren Stimulus. <sup>[70]</sup> .....	8
Abbildung 3: Wichtige Beispiele für thermo-responsive Polymere (links: Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid) (PNIPAM), Poly(diethylenglycolmethylethermethacrylat) PDEGMEMMA, Poly(dimethyl-aminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) und Polyethylenglycol (PEG)) und licht-responsive funktionelle Gruppen (rechts). .....	9
Abbildung 4: Wichtige Beispiele für pH- und Ionen-responsive Polymere (links: Polyacrylsäure (PAA), Polymethacrylsäure (PMAA), Poly(dimethyl-aminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) und Poly(4-vinylpyridin) (P4VP)) und Redox-responsive funktionelle Gruppen (rechts). .....	10
Abbildung 5: Schematische Darstellung von 1D, 2D und 3D photonischen Strukturen. Die verschiedenen Farben repräsentieren unterschiedliche Brechungsindizes, was die periodische Modulation des Brechungsindex in einer, zwei oder drei Raumrichtungen anzeigen soll. <sup>[4]</sup> .....	14
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Reflexion einer Lichtwelle an einem ebenen 1D Bragg-Spiegel aus Schichten zweier verschiedener Materialien mit hohem ( $n_1$ ) und niedrigem ( $n_2$ ) Brechungsindex, die im Abstand $a$ aufeinanderliegen. <sup>[4, 118]</sup> .....	15
Abbildung 7: Zwei Möglichkeiten für die Entstehung einer stehenden Welle in einem Bragg-Spiegel für $n_1 > n_2$ (links) und zugehöriges Dispersionsdiagramm mit eingezeichneter photonischer Bandlücke (rechts). <sup>[4, 115, 116, 118]</sup> .....	15
Abbildung 8: Elementarzelle des fcc-Gitters und vier Elementarzellen mit ausgezeichneten Netzebenen und ihrer Orientierung in der Opalstruktur. ....	16
Abbildung 9: (Links) Facetten des fcc-Gitters eines Modellkristalls und elektronenmikroskopische Aufnahmen von vier Facetten ausgezeichneter Netzebenen: <sup>[105]</sup> (a) äußere (111)-Ebene, (b) innere (-111)-Ebene, (c) innere (220)-Ebene, (d) innere (200)-Ebene und eingezeichnete reziproke Gittervektoren $G_{hkl}$ , die senkrecht auf den ausgezeichneten Netzebenen stehen; (e) zugehörige Brillouin-Zone im reziproken Raum mit eingezeichneten reziproke Gittervektoren $G_{hkl}$ . <sup>[118]</sup> .....	17
Abbildung 10: <sup>[120]</sup> (a) Photonische Bandstrukturberechnung für einen Opal aus $\text{SiO}_2$ -Kugeln (Pseudobandlücke ist rot markiert); <sup>[105]</sup> (b) Photonische Bandstrukturberechnung für einen Inversopal aus Silizium (Pseudobandlücke ist rot markiert, vollständige photonische Bandlücke ist blau markiert); <sup>[121]</sup> (c) Reflexionsmessung an einem Opal aus $\text{SiO}_2$ -Kugeln entlang der (111)-Richtung; (d) Breite der Pseudobandlücke und der vollständigen photonischen Bandlücke von Inversopalen in Abhängigkeit des Brechungsindex des hochbrechenden Materials (niedrigbrechendes Material ist Luft, mit $n_{\text{Luft}} = 1$ ). <sup>[110, 122]</sup> .....	18
Abbildung 11: Parameter, die die optischen Eigenschaften von Opalen und Inversopalen bestimmen und in einer responsiven photonischen Opal- und Inversopalstruktur variiert werden können. <sup>[40]</sup> .....	21
Abbildung 12: a) Schema und b) TEM-Aufnahme eines PS@PMMA@PEA Partikels mit einer Kern-Zwischenschicht-Schale (CIS)-Architektur, aufgebaut aus einem PS-Kern (englisch: core, C), einer P(MMA-co-ALMA)-Zwischenschicht (englisch: interlayer, I) und einer PEA-Schale (englisch: shell, S). ....	39
Abbildung 13: Schema der stufenweisen Synthese von hart-weichen CIS-Partikeln. ....	43
Abbildung 14: TEM-Aufnahmen von Produkten nach den jeweiligen Stufen der PS@PMMA@PEA CIS-Partikelsynthese: (a) Vernetzte P(S-co-BDDA) Saatpartikel, (b) vernetzte P(S-co-BDDA) Kerne, (c) Kerne mit P(MMA-co-ALMA) Zwischenschicht und (d) PS@PMMA@PEA CIS-Partikel. Angegeben sind der mittlere Partikeldurchmesser $D$ und die Standardabweichung $\sigma$ . ....	44
Abbildung 15: Für den Aufbau von CIS-Partikeln getestete Monomere, dargestellt mit abnehmender Hydrophilie von links nach rechts: Methylacrylat (MA), Ethylacrylat (EA), <i>n</i> -Butylacrylat (BA), 2-Ethylhexylacrylat (EHA), Styrol (S), Methylmethacrylat (MMA), <i>n</i> -Butylmethacrylat (nBMA), <i>iso</i> -Butylmethacrylat (iBMA), <i>tert</i> -Butylmethacrylat (tBMA), Cyclohexylmethacrylat (CHMA),	



Benzylmethacrylat (BzMA), 1,4-Butandiol-diäcrylat (BDDA), Diallylphthalat (DPA), Allylmethacrylat (ALMA), 1,4-Divinylbenzol (DVB), Acrylsäure (AA), 2-Carboxyethylacrylat (CEA), 2-Hydroxyethylacrylat (HEA), 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Methacrylsäure (MAA) und Glycidylmethacrylat (GMA). ....	46
Abbildung 16: In der Basisrezeptur verwendete Initiatoren Natriumperoxodisulfat (SPS) und Natriumdisulfid (SBS) sowie Emulgatoren Natriumdodecylsulfat (SDS) und Disulfonat Dowfax 2A1. ....	48
Abbildung 17: Überblick über die einzelnen Verarbeitungsschritte des Vorläufermaterials von der Synthese bis zum fertigen Granulat: (a) Emulsionspolymerisation im 10L-Reaktor, (b) Koagulation der CIS-Partikel im 25L-Eimer, (c) Trocknen der elastomeren Masse im Umluftofen, (d) Granulieren in einer Schlagmühle, (e) Additivierung in einer Mischtrommel und (f) granuliertes und additiviertes Rohmaterial für die Weiterverarbeitung im Extruder.....	49
Abbildung 18: Schema des Pressverfahrens zur Schmelzscher-Organisation von hart-weichen CIS-Partikeln: CIS-Partikel mit vernetztem Kern und gepfropften Elastomerschalen werden zwischen zwei Pressplatten erwärmt und die Schmelze unter erhöhtem Druck gepresst. Die Schmelze fließt in einem parabolischen Fließprofil radial auseinander. Ausgehend von den Pressplatten entsteht eine Abfolge dichtest-gepackter Schichten aus harten Kernen, die in einer Elastomermatrix eingebettet sind. ....	50
Abbildung 19: Schema des praxistauglichen Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung elastomerer Opalfilme auf der Kilometerlängenskala: Hart-weiche CIS-Partikel werden durch eine Breitschlitzdüse extrudiert und mit einem Kalander zwischen zwei PET-Schutzfolien ausgewalzt wobei die Schmelze zwischen den Walzen geschert wird und die Ordnung entsteht (links dargestellt). Die Opalfilme fallen als kontinuierliches Band einer PET-Opal-PET Sandwichstruktur an. Die überstehende Schutzfolie wird mit einem Trimmmesser entfernt und das Band kontinuierlich aufgewickelt.....	51
Abbildung 20: Überblick über die einzelnen Schritte der Verarbeitungstechnologie: (a) Aufgewickelter Endprodukt aus einem PET-Opal-PET Sandwich (20 cm breiter und 100 µm dicker Opalfilm zwischen PET-Schutzfolien), (b) Entfernung der überschüssigen Schutzfolie mit einem Trimmmesser, (c) gewalztes Material nach dem Kalander, (d) Zuführung der Schmelze aus der Breitschlitzdüse und (e) Extruder mit Dosiereinheit. ....	52
Abbildung 21: Untersuchung der Ordnung eines mit dem Walzverfahren hergestellten Opalfilms aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA) CIS-Partikeln ( $D_{\text{TEM}} = 242 \text{ nm}$ ): TEM-Aufnahmen von Querschnitten parallel zur Oberfläche des Films in einer Tiefe von (a) ungefähr 1 µm und (b) ungefähr 10 µm. (c) Foto des gewalzten Films zur Veranschaulichung des schwachen Farbeffektes. ....	53
Abbildung 22: Schema des praxistauglichen Verfahrens zur Verbesserung der Ordnung elastomerer Opalfilme auf der Kilometerlängenskala mit der BIOS-Technik: Die laminierte PET-Opal-PET-Sandwichstruktur wird ausgehend von einer motorisierten Rolle (Abwickler) zunächst über mehrere Umlenkrollen und dann über einen Satz von 20 sorgfältig ausgerichteten Metallzylindern (BIOS) gezogen, wobei die Ordnung entsteht (rechts dargestellt), und anschließend auf einer motorisierten Rolle (Aufwickler) aufgerollt. Die Metallzylinder werden gleichzeitig durch einen darüber angebrachten IR-Heizstrahler beheizt. Dieser Prozess kann sowohl vorwärts als auch rückwärts betrieben werden, sodass das PET-Opal-PET-Sandwich den BIOS-Prozess mehrfach durchlaufen kann. ....	54
Abbildung 23: Überblick über die kontinuierliche Herstellung von hochgeordneten elastomeren Opalfilmen mit der BIOS-Methode: (a) Rolle-zu-Rolle-Einheit mit BIOS-Kammer und IR-Heizstrahler, (b) BIOS-Kammer mit 20 Metallzylindern, (c) Temperaturprofil in der BIOS-Kammer (aufgenommen mit einer IR-Kamera), (d) 20 cm breiter und 100 µm dicker, grüner Opalfilm nach dem Walzverfahren und (e) 20 cm breiter und 100 µm dicker, grüner Opalfilm nach einem BIOS-Durchlauf; deutlich zu erkennen ist die enorm gesteigerte Farbbrillanz.....	55
Abbildung 24: SAXS-Streumuster von elastomeren Opalfilmen aus dem Walzprozess nach (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 10, (e) 20 und (f) 40 Umläufen über die Metallzylinder des BIOS-Prozesses.....	56

Abbildung 25: Vernetzungsstrategien für elastomere Opalfilme: (a) Photovernetzung von CIS-Partikeln durch Zusatz von Benzophenon, (b) Thermovernetzung von Hydroxy-funktionalisierten CIS-Partikeln durch Zusatz von (blockierten) Diisocyanaten und (c) Photovernetzung von CIS-Partikeln durch Zusatz von Benzophenon, BDDA und Benzophenonderivaten (Irgacure). ....	57
Abbildung 26: Vernetzungsreagenzien für eine nachträgliche UV-Härtung der elastomeren Opalfilme aus dem Walz- und BIOS-Prozess: Butandiolldiacrylat (BDDA) als vernetzendes Monomeres und Benzophenon in Kombination mit 1-Hydroxycyclohexylphenylketon (Irgacure 184) oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (Irgacure 1173; früher: Darocur 1173) als Photoinitiatorsystem..	59
Abbildung 27: Schmelzvolumenfließrate (MVR) von Polymermischungen mit verschiedenen BDDA-Anteilen, gemessen bei 90 °C. ....	60
Abbildung 28: (a) Zugdehnungsmessungen von Opalfilmen (90 µm dick) aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-Partikeln die mit den verschiedenen Vernetzungsstrategien, der Monomervernetzung (3 wt% BDDA, 1 wt% Irgacure 1173, 1 wt% Benzophenon, 2 x 2.5 min, 100 W/cm), der Thermovernetzung (3 wt% Crelan UI, 190 °C, 5 min) und der UV-Vernetzung (3 wt% Benzophenon, 2 x 2.5 min, 100 W/cm) vernetzt wurden, im Vergleich zu einem unvernetzten Opalfilm. (b) Zugdehnungsmessungen von Opalfilmen (90 µm dick) mit 5 wt% BDDA und verschiedenen Initiator-mischungen, nach einer Bestrahlung von 2 x 15 s (100 W/cm). ....	61
Abbildung 29: Zugdehnungsmessungen von Opalfilmen (90 µm dick) aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-Partikeln mit (a) 5 wt% BDDA, 1 wt% Irgacure 1173, 1 wt% Benzophenon nach verschiedenen Bestrahlungszeiten (100 W/cm) und (b) verschiedenen Anteilen an BDDA, 1 wt % Irgacure 1173, 1 wt% Benzophenon bei einer Bestrahlungszeit von 6 min (3 min von jeder Seite bei 100 W/cm). ....	62
Abbildung 30: Zugdehnungsmessungen von (a) Opalfilmen (90 µm dick) aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-Partikeln mit verschiedenen Anteilen an Nanorußpartikeln, 5 wt% BDDA, 1 wt% Irgacure 1173, 1 wt% Benzophenon nach verschiedenen Bestrahlungszeiten und (b) Opalfilmen aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-Partikeln verschiedener Filmdicken mit 15 wt% BDDA, 1 wt% Irgacure 1173, 1 wt% Benzophenon bei einer Bestrahlungszeit von 6 min (3 min von jeder Seite). ....	63
Abbildung 31: Seitenansicht eines elastomeren Opalfilms mit eingezeichneten (hkl)-Ebenen und Pfad von weißem Licht, das farbselektiv an den Netzebenen reflektiert wird (Lichteinfallswinkel $\theta$ in Luft und $\delta$ im Opal). ....	65
Abbildung 32: Fotos von freitragenden, weichen und vernetzten Opalfilmen aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-CIS-Partikeln unterschiedliche Partikelgrößen $D$ und UV/Vis-Reflexionsspektren der entsprechenden Opalfilme. ....	68
Abbildung 33: Fotos eines freitragenden, weichen und vernetzten roten Opalfilms aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-CIS-Partikeln unter verschiedenen Betrachtungswinkeln $\theta$ und entsprechende winkelabhängige UV/Vis-Reflexionsspektren des roten Opalfilms. ....	69
Abbildung 34: Schema der Gitterverformung der elastomeren Opalfilme unter der horizontalen Dehnung $\varepsilon$ : Die Seitenansicht (oben) zeigt die Stauchung der Periode $a_{111}$ zu $a_{\varepsilon^*}$ , die Aufsicht (unten) zeigt die Verzerrung der hexagonalen (111)-Ebene zu einer quadratischen Anordnung. ....	71
Abbildung 35: Fotos eines freitragenden, weichen und vernetzten roten Opalfilms aus PS@PEA@P(EA-co-iBMA-co-HEMA)-CIS-Partikeln bei verschiedenen Dehnungen $\varepsilon$ und entsprechende dehnungsabhängige UV/Vis-Reflexionsspektren des roten Opalfilms. ....	72





---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] H. W. Spiess, in *Max Planck Forschung*, Vol. 3, Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V., **2001**, p. 52.
- [2] R. Wengenmayr, E. F. Wassermann, in *Highlights der Physik*, Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), **2012**, p. 4.
- [3] I. W. Hamley, *Introduction to soft matter: synthetic and biological self-assembling materials*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [4] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic crystals: molding the flow of light*, Princeton university press, **2011**.
- [5] A. V. Zvelindovsky, *Nanostructured soft matter*, Springer, **2007**.
- [6] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, 4.
- [7] A. Einstein, PhD thesis, Universität Zürich **1905**.
- [8] R. Stepto, K. Horie, T. Kitayama, A. Abe, *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 1359-1369.
- [9] P. Schurtenberger, *Phys. Unserer Zeit* **2003**, 34, 3.
- [10] W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen: eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen*, Steinkopff, **1915**.
- [11] W. Ostwald, *Kolloidchem. Beih.* **1911**, 2, 409-485.
- [12] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, 53, 1073-1085.
- [13] G. Friedel, *Ann. Phys.* **1922**, 18, 273-474.
- [14] D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **1923**, 105, 211-254.
- [15] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421-441.
- [16] L. Lascaray, in *Seifen und Seifenartige Stoffe*, Springer, **1939**, pp. 68-164.
- [17] P.-G. de Gennes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 842-845.
- [18] P.-G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, 64, 645-648.
- [19] G. Gompper, J. K. Dhont, D. Richter, *Phys. Unserer Zeit* **2003**, 34, 12-18.
- [20] M. Kléman, O. D. Lavrentovich, *Soft matter physics: an introduction*, Springer Science & Business Media, **2007**.
- [21] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, 295, 2418-2421.
- [22] G. Gompper, J. K. G. Dhont, D. Richter, *Phys. Unserer Zeit* **2003**, 34, 19-25.
- [23] A. C. Balazs, J. Aizenberg, *Soft Matter* **2014**, 10, 1244-1245.
- [24] S. Bauer, S. Bauer-Gogonea, I. Graz, M. Kaltenbrunner, C. Keplinger, R. Schwödiauer, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 149-162.
- [25] R. Geryak, V. V. Tsukruk, *Soft Matter* **2014**, 10, 1246-1263.
- [26] M. V. Orna, *Color Res. Appl.* **1985**, 10, 123-124.
- [27] S. Kinoshita, S. Yoshioka, *ChemPhysChem* **2005**, 6, 1442-1459.
- [28] Y. Zhao, Z. Xie, H. Gu, C. Zhu, Z. Gu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3297-3317.
- [29] Y. Takeoka, *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 6059-6074.
- [30] L. Murr, D. Ramirez, *JOM* **2012**, 64, 469-474.
- [31] J. V. Sanders, *Nature* **1964**, 204, 1151-1153.
- [32] H. M. Whitney, M. Kolle, P. Andrew, L. Chittka, U. Steiner, B. J. Glover, *Science* **2009**, 323, 130-133.
- [33] S. Vignolini, P. J. Rudall, A. V. Rowland, A. Reed, E. Moyroud, R. B. Faden, J. J. Baumberg, B. J. Glover, U. Steiner, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, 109, 15712-15715.
- [34] W. D. Bancroft, *Nature* **1923**, 112, 243.
- [35] H. Noh, S. F. Liew, V. Saranathan, S. G. Mochrie, R. O. Prum, E. R. Dufresne, H. Cao, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2871-2880.
- [36] L. Mähger, M. Land, U. Siebeck, N. Marshall, *J. Exp. Biol.* **2003**, 206, 3607-3613.
- [37] D. G. Stavenga, B. D. Wilts, H. L. Leertouwer, T. Hariyama, *Phil. Trans. R. Soc. B* **2011**, 366, 709-723.
- [38] S. Yoshioka, S. Kinoshita, *Proc. R. Soc. B* **2006**, 273, 129-134.
- [39] J. Xu, Z. Guo, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 406, 1-17.

- 
- [40] J. Ge, Y. Yin, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1530-1561.
- [41] J. Ge, Y. Yin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1492-1522.
- [42] C. I. Aguirre, E. Reguera, A. Stein, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2565-2578.
- [43] E. P. Chan, J. J. Walish, A. M. Urbas, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3934-3947.
- [44] C. Fenzl, T. Hirsch, O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3318-3335.
- [45] Y. Zhao, Z. Xie, H. Gu, C. Zhu, Z. Gu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3297-3317.
- [46] J. Sun, B. Bhushan, J. Tong, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 14862-14889.
- [47] A. E. Seago, P. Brady, J.-P. Vigneron, T. D. Schultz, *J. R. Soc. Interface* **2009**, *6*, S165-S184.
- [48] S.-H. Kang, T.-Y. Tai, T.-H. Fang, *Curr. Appl. Phys.* **2010**, *10*, 625-630.
- [49] K. Sakoda, *Optical properties of photonic crystals*, Vol. 80, Springer Science & Business Media, **2004**.
- [50] A. R. Parker, H. E. Townley, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 347-353.
- [51] H. S. Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Vol. 3, Academic Press, **1999**.
- [52] M. Campbell, D. Sharp, M. Harrison, R. Denning, A. Turberfield, *Nature* **2000**, *404*, 53-56.
- [53] M. Zoorob, M. Charlton, G. Parker, J. Baumberg, M. Netti, *Nature* **2000**, *404*, 740-743.
- [54] X. Wang, J. F. Xu, H. M. Su, Z. H. Zeng, Y. L. Chen, H. Z. Wang, Y. K. Pang, W. Y. Tam, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2212-2214.
- [55] B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I.-Y. S. Lee, D. McCord-Maughon, *Nature* **1999**, *398*, 51-54.
- [56] G. Von Freymann, A. Ledermann, M. Thiel, I. Staude, S. Essig, K. Busch, M. Wegener, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1038-1052.
- [57] J.-K. Chen, C.-J. Chang, *Materials* **2014**, *7*, 805-875.
- [58] G. D. Fasman, H. A. Sober, *Handbook of biochemistry and molecular biology*, Vol. 4, CRC press Cleveland, **1977**.
- [59] D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 278-301.
- [60] K. J. Kim, M. Shahinpoor, *Polymer* **2002**, *43*, 797-802.
- [61] D. Y. Wu, S. Meure, D. Solomon, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 479-522.
- [62] K. Haupt, K. Mosbach, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2495-2504.
- [63] Z. Guan, *Polym. Int.* **2007**, *56*, 467-473.
- [64] I. Tokarev, S. Minko, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 241-247.
- [65] T. Takeuchi, J. Matsui, *Acta Polym.* **1996**, *47*, 471-480.
- [66] M. W. Urban, *Handbook of stimuli-responsive materials*, Vol. 69469, Wiley Online Library, **2011**.
- [67] A. Hashidzume, A. Harada, in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (Eds.: S. Kobayashi, K. Müllen), Springer Berlin Heidelberg, **2014**, pp. 1-6.
- [68] A. B. Lowe, P. J. Roth, *Stimuli-Responsive Polymers: Synthesis and Properties*, Wiley, **2016**.
- [69] X. Yan, F. Wang, B. Zheng, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6042-6065.
- [70] M. R. Islam, Z. Lu, X. Li, A. K. Sarker, L. Hu, P. Choi, X. Li, N. Hakobyan, M. J. Serpe, *Anal. Chim. Acta* **2013**, *789*, 17-32.
- [71] M. A. Stuart, W. T. Huck, J. Genzer, M. Muller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101-113.
- [72] F. Liu, M. W. Urban, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 3-23.
- [73] M. A. C. Stuart, W. T. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101-113.
- [74] E. Fleige, M. A. Quadir, R. Haag, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2012**, *64*, 866-884.
- [75] C. de las Heras Alarcón, S. Pennadam, C. Alexander, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 276-285.
- [76] L. Zhai, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7148-7160.
- [77] A. S. Hoffman, *Clin. Chem.* **2000**, *46*, 1478-1486.
- [78] I. Luzinov, S. Minko, V. V. Tsukruk, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 635-698.
- [79] J. A. Howarter, J. P. Youngblood, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3838-3843.

- [80] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Organometallics* **2013**, 32, 5873-5878.
- [81] Q. Fu, G. R. Rao, L. K. Ista, Y. Wu, B. P. Andrzejewski, L. A. Sklar, T. L. Ward, G. P. López, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1262-1266.
- [82] J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei, A. Brunsen, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 1591-1601.
- [83] P. Schattling, F. D. Jochum, P. Theato, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 25-36.
- [84] J. Zhuang, M. R. Gordon, J. Ventura, L. Li, S. Thayumanavan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7421-7435.
- [85] S. Dai, P. Ravi, K. C. Tam, *Soft Matter* **2009**, 5, 2513-2533.
- [86] F. D. Jochum, P. Theato, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7468-7483.
- [87] Z. Hu, T. Cai, C. Chi, *Soft Matter* **2010**, 6, 2115-2123.
- [88] F. Ercole, T. P. Davis, R. A. Evans, *Polym. Chem.* **2010**, 1, 37-54.
- [89] H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 163-249.
- [90] Y. Zhao, T. Ikeda, *Smart light-responsive materials: azobenzene-containing polymers and liquid crystals*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [91] G. S. Kumar, D. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1915-1925.
- [92] K. S. Yim, G. G. Fuller, *Phys. Rev. E* **2003**, 67, 041601.
- [93] H. Jiang, S. Kelch, A. Lendlein, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1471-1475.
- [94] C. J. Barrett, J.-i. Mamiya, K. G. Yager, T. Ikeda, *Soft Matter* **2007**, 3, 1249-1261.
- [95] E. Cabane, X. Zhang, K. Langowska, C. G. Palivan, W. Meier, *Biointerphases* **2012**, 7, 9.
- [96] S. Dai, P. Ravi, K. C. Tam, *Soft Matter* **2008**, 4, 435-449.
- [97] P. Novák, K. Müller, K. Santhanam, O. Haas, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 207-282.
- [98] X. Sui, X. Feng, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *J. Mater. Chem. B* **2013**, 1, 1658-1672.
- [99] R. Gracia, D. Mecerreyes, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 2206-2214.
- [100] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, 38, 3087-3092.
- [101] Y. Chujo, K. Sada, A. Naka, R. Nomura, T. Saegusa, *Macromolecules* **1993**, 26, 883-887.
- [102] R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. d. Berger, K. Landfester, D. Crespy, *ACS Nano* **2012**, 6, 9042-9049.
- [103] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 2059-2062.
- [104] S. John, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 2486-2489.
- [105] C. López, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1679-1704.
- [106] L. Gonzalez-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Perez-Moreno, K. Clays, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2268-2285.
- [107] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6328-6351.
- [108] H. Cong, B. Yu, J. Tang, Z. Li, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7774-7800.
- [109] J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, Á. Blanco, C. López, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 30-69.
- [110] G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2528-2554.
- [111] N. Vogel, M. Retsch, C. A. Fustin, A. Del Campo, U. Jonas, *Chem. Rev.* **2015**.
- [112] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Nature* **1997**, 386, 143-149.
- [113] F. Fleischhaker, R. Zentel, *Chem. Unserer Zeit* **2007**, 41, 38-44.
- [114] M. Born, E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, Cambridge university press, **1999**.
- [115] E. Armstrong, C. O'Dwyer, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 6109-6143.
- [116] A. Schilke, PhD thesis, Universität Tübingen **2012**.
- [117] G. R. Fowles, *Introduction to modern optics*, Courier Corporation, **2012**.
- [118] P. Spahn, PhD thesis, Technische Universität Darmstadt **2008**.
- [119] T. Ruhl, PhD thesis, Technische Universität Darmstadt **2003**.
- [120] M. Zhou, H. B. Wu, J. Bao, L. Liang, X. W. Lou, Y. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8579-8583.



- 
- [121] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, *Nature* **2000**, 405, 437-440.
- [122] N. Pinna, M. Knez, *Atomic layer deposition of nanostructured materials*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [123] K. Busch, S. John, *Phys. Rev. E* **1998**, 58, 3896.
- [124] A. Stein, F. Li, N. R. Denny, *Chem. Mater.* **2007**, 20, 649-666.
- [125] A. Stein, R. C. Schroden, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, 5, 553-564.
- [126] H. B. Sunkara, J. M. Jethmalani, W. T. Ford, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 362-364.
- [127] Y. Lu, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Langmuir* **2002**, 18, 7722-7727.
- [128] O. S. Heavens, *Optical properties of thin solid films*, Courier Corporation, **1991**.
- [129] L. D. Bonifacio, B. V. Lotsch, D. P. Puzzo, F. Scotognella, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1641-1646.
- [130] Y. Yin, H.-J. Schneider, M. Shahinpoor, *Responsive photonic nanostructures: Smart nanoscale optical materials*, Royal Society of Chemistry, **2013**.
- [131] I. B. Burgess, M. Lončar, J. Aizenberg, *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 6075-6086.
- [132] H. Wang, K.-Q. Zhang, *Sensors* **2013**, 13, 4192-4213.
- [133] R. V. Nair, R. Vijaya, *Prog. Quant. Electron.* **2010**, 34, 89-134.
- [134] Z. Hu, X. Lu, J. Gao, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1708-1712.
- [135] Y. Takeoka, M. Watanabe, *Langmuir* **2003**, 19, 9104-9106.
- [136] Y. Takeoka, M. Watanabe, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 199-201.
- [137] C. E. Reese, A. V. Mikhonin, M. Kamenjicki, A. Tikhonov, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1493-1496.
- [138] T. Hellweg, C. D. Dewhurst, W. Eimer, K. Kratz, *Langmuir* **2004**, 20, 4330-4335.
- [139] K. Matsubara, M. Watanabe, Y. Takeoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1688-1692.
- [140] M. Zhou, F. Xing, M. Ren, Y. Feng, Y. Zhao, H. Qiu, X. Wang, C. Gao, F. Sun, Y. He, Z. Ma, P. Wen, J. Gao, *ChemPhysChem* **2009**, 10, 523-526.
- [141] G. Bazin, X. X. Zhu, *Soft Matter* **2012**, 8, 1909-1915.
- [142] J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, S. A. Asher, *Science* **1996**, 274, 959-963.
- [143] A. Espinha, M. C. Serrano, Á. Blanco, C. López, *Adv. Opt. Mater.* **2014**, 2, 516-521.
- [144] M. Kamenjicki, I. K. Lednev, S. A. Asher, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12637-12639.
- [145] Z.-Z. Gu, S. Hayami, Q.-B. Meng, T. Iyoda, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10730-10731.
- [146] Z. Z. Gu, T. Iyoda, A. Fujishima, O. Sato, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1295-1298.
- [147] S. Kubo, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, Y. Ohko, O. Sato, A. Fujishima, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10950-10951.
- [148] S. Kubo, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, A. Fujishima, H. Segawa, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8314-8319.
- [149] M. Kamenjicki, I. K. Lednev, A. Mikhonin, R. Kesavamoorthy, S. A. Asher, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 774-780.
- [150] M. K. Maurer, I. K. Lednev, S. A. Asher, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1401-1406.
- [151] K. Sumioka, H. Kayashima, T. Tsutsui, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1284-1286.
- [152] S. A. Asher, J. Holtz, L. Liu, Z. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4997-4998.
- [153] S. H. Foulger, P. Jiang, A. C. Lattam, D. W. Smith, J. Ballato, *Langmuir* **2001**, 17, 6023-6026.
- [154] A. C. Arsenault, T. J. Clark, G. von Freymann, L. Cademartiri, R. Sapienza, J. Bertolotti, E. Vekris, S. Wong, V. Kitaev, I. Manners, R. Z. Wang, S. John, D. Wiersma, G. A. Ozin, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 179-184.
- [155] J. Y. Wang, Y. Cao, Y. Feng, F. Yin, J. P. Gao, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3865-3871.
- [156] X.-Q. Wang, C.-F. Wang, Z.-F. Zhou, S. Chen, *Adv. Opt. Mater.* **2014**, 2, 652-662.
- [157] H. Fudouzi, T. Sawada, *Langmuir* **2006**, 22, 1365-1368.
- [158] B. Viel, T. Ruhl, G. P. Hellmann, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5673-5679.
- [159] Y. Fang, Y. Ni, S.-Y. Leo, C. Taylor, V. Basile, P. Jiang, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 1-8.
- [160] Y. Cho, S. Y. Lee, L. Ellerthorpe, G. Feng, G. Lin, G. Wu, J. Yin, S. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 6041-6049.

- 
- [161] Y. J. Lee, P. V. Braun, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 563-566.
- [162] M. Honda, T. Seki, Y. Takeoka, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1801-1804.
- [163] K. Lee, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9534-9537.
- [164] A. Sharma, T. Jana, R. Kesavamoorthy, L. Shi, M. Virji, D. N. Finegold, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2971-2977.
- [165] X. Xu, A. V. Goponenko, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3113-3119.
- [166] J. Shin, P. V. Braun, W. Lee, *Sens. Actuators, B* **2010**, *150*, 183-190.
- [167] Y.-J. Lee, S. A. Pruzinsky, P. V. Braun, *Langmuir* **2004**, *20*, 3096-3106.
- [168] H. Xu, P. Wu, C. Zhu, A. Elbaz, Z. Z. Gu, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6087-6098.
- [169] W. Hong, Y. Chen, X. Feng, Y. Yan, X. Hu, B. Zhao, F. Zhang, D. Zhang, Z. Xu, Y. Lai, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8229-8231.
- [170] R. A. Barry, P. Wiltzius, *Langmuir* **2006**, *22*, 1369-1374.
- [171] E. Tian, J. Wang, Y. Zheng, Y. Song, L. Jiang, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1116-1122.
- [172] C. F. Blanford, R. C. Schroden, M. Al-Daous, A. Stein, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 26-29.
- [173] H. Li, J. Wang, L. Yang, Y. Song, *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 3258-3264.
- [174] L. Duan, B. You, S. Zhou, L. Wu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 687-692.
- [175] H. Fudouzi, Y. Xia, *Langmuir* **2003**, *19*, 9653-9660.
- [176] S. Kado, H. Otani, Y. Nakahara, K. Kimura, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 886-888.
- [177] W. Hong, H. Li, X. Hu, B. Zhao, F. Zhang, D. Zhang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4609-4611.
- [178] J. H. Holtz, S. A. Asher, *Nature* **1997**, *389*, 829-832.
- [179] Y. Zhang, Q. Fu, J. Ge, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1-7.
- [180] Y. Fang, Y. Ni, B. Choi, S.-Y. Leo, J. Gao, B. Ge, C. Taylor, V. Basile, P. Jiang, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3696-3704.
- [181] L. Li, B. Zhao, Y. Long, J.-M. Gao, G. Yang, C.-H. Tung, K. Song, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9524-9527.
- [182] T. Cassagneau, F. Caruso, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1629-1633.
- [183] T. Tian, X. Li, J. Cui, J. Li, Y. Lan, C. Wang, M. Zhang, H. Wang, G. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 15456-15465.
- [184] J. P. Walker, K. W. Kimble, S. A. Asher, *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *389*, 2115-2124.
- [185] S. Tao, Z. Shi, G. Li, P. Li, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1902-1905.
- [186] Q. Fang, J. Geng, B. Liu, D. Gao, F. Li, Z. Wang, G. Guan, Z. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11507-11514.
- [187] C. Guo, C. Zhou, N. Sai, B. Ning, M. Liu, H. Chen, Z. Gao, *Sens. Actuators, B* **2012**, *166*, 17-23.
- [188] R. Zhang, Y. Wang, L.-P. Yu, *J. Hazard. Mater.* **2014**, *280*, 46-54.
- [189] Y.-X. Zhang, P.-Y. Zhao, L.-P. Yu, *Sens. Actuators, B* **2013**, *181*, 850-857.
- [190] H. Yang, X. Li, Y. Lan, T. Tian, J. Cui, T. Zhu, D. Shen, G. Li, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6120-6128.
- [191] X. Hong, Y. Peng, J. Bai, B. Ning, Y. Liu, Z. Zhou, Z. Gao, *Small* **2014**, *10*, 1308-1313.
- [192] J.-P. Couturier, M. Sütterlin, A. Laschewsky, C. Hettrich, E. Wischerhoff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6641-6644.
- [193] A. C. Arsenault, D. P. Puzzo, I. Manners, G. A. Ozin, *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 468-472.
- [194] D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 961-965.
- [195] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, *Mater. Today* **2008**, *11*, 44-51.
- [196] J. Ge, Y. Yin, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3485-3491.
- [197] J. Ge, H. Lee, L. He, J. Kim, Z. Lu, H. Kim, J. Goebel, S. Kwon, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15687-15694.
- [198] D. Yang, S. Ye, J. Ge, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3197-3205.
- [199] P. Kang, S. O. Ogunbo, D. Erickson, *Langmuir* **2011**, *27*, 9676-9680.
- [200] H. Hu, Q.-W. Chen, H. Wang, R. Li, W. Zhong, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13062-13067.
- [201] J. Ge, J. Goebel, L. He, Z. Lu, Y. Yin, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4259-4264.
- [202] H. Fudouzi, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 892-896.

- [203] B. Michaelis, D. R. E. Snoswell, N. A. W. Bell, P. Spahn, G. P. Hellmann, C. E. Finlayson, J. J. Baumberg, *Adv. Eng. Mater.* **2013**, *15*, 948-953.
- [204] M. Wang, L. He, Y. Hu, Y. Yin, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6151-6156.
- [205] L. He, M. Wang, J. Ge, Y. Yin, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1431-1440.
- [206] L. He, Y. Hu, X. Han, Y. Lu, Z. Lu, Y. Yin, *Langmuir* **2011**, *27*, 13444-13450.
- [207] J. Ge, S. Kwon, Y. Yin, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5777-5784.
- [208] H. Kim, J. Ge, J. Kim, S.-e. Choi, H. Lee, H. Lee, W. Park, Y. Yin, S. Kwon, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 534-540.
- [209] T. Ding, G. Cao, C. G. Schäfer, Q. Zhao, M. Gallei, S. K. Smoukov, J. J. Baumberg, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13497-13502.
- [210] R. Xuan, J. Ge, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 367-372.
- [211] Z. Wang, J. Zhang, J. Xie, Z. Wang, Y. Yin, J. Li, Y. Li, S. Liang, L. Zhang, L. Cui, H. Zhang, B. Yang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7887-7893.
- [212] S. Ye, Q. Fu, J. Ge, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6430-6438.
- [213] P. Jiang, D. W. Smith, J. M. Ballato, S. H. Foulger, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 179-184.
- [214] Y. Yue, T. Kurokawa, M. A. Haque, T. Nakajima, T. Nonoyama, X. Li, I. Kajiwarra, J. P. Gong, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1-7.
- [215] H. Hu, J. Tang, H. Zhong, Z. Xi, C. Chen, Q. Chen, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1-5.
- [216] J. R. Lawrence, Y. Ying, P. Jiang, S. H. Foulger, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 300-303.
- [217] S. Furumi, T. Kanai, T. Sawada, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3815-3820.
- [218] S. Furumi, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5564-5571.
- [219] C. M. Soukoulis, *Photonic crystals and light localization in the 21st century*, Vol. 563, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [220] R. Arshadi, *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270*, 717-732.
- [221] M. Antonietti, K. Tauer, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 207-219.
- [222] M. Nomura, H. Tobita, K. Suzuki, in *Polymer particles*, Springer, **2005**, pp. 1-128.
- [223] J. T. G. Overbeek, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1982**, *15*, 251-277.
- [224] J. T. G. Overbeek, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1982**, *16*, 17-30.
- [225] A. van Herk, H. Heuts, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
- [226] D. Napper, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1971**, *9*, 2089-2091.
- [227] T. Min, A. Klein, M. El-Aasser, J. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1983**, *21*, 2845-2861.
- [228] J. C. Daniel, *Makromol. Chem.* **1985**, *10*, 359-390.
- [229] M. Okubo, S. Yamaguchi, T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *31*, 1075-1082.
- [230] K. Landfester, H. W. Spiess, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 451-464.
- [231] O. Kalinina, E. Kumacheva, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4122-4129.
- [232] T. Ruhl, G. P. Hellmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3502-3505.
- [233] T. Ruhl, P. Spahn, G. P. Hellmann, *Polymer* **2003**, *44*, 7625-7634.
- [234] T. Ruhl, P. Spahn, H. Winkler, G. P. Hellmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1385-1393.
- [235] X. He, Y. Thomann, R. J. Leyrer, J. Rieger, *Polym. Bull.* **2006**, *57*, 785-796.
- [236] W. Wohlleben, F. W. Bartels, S. Altmann, R. J. Leyrer, *Langmuir* **2007**, *23*, 2961-2969.
- [237] Y.-C. Kuo, Y.-C. Lee, H. Chen, *J. Thermoplast. Compos.* **2014**, *27*, 306-323.
- [238] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- [239] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, **2013**.
- [240] J. Wiegmann, *Acta Polym.* **1980**, *31*, 406-406.
- [241] C. Graf, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2002**, *18*, 524-534.
- [242] E. A. Barringer, H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.* **1982**, *65*, C-199-C-201.
- [243] A. F. Demirors, A. Jannasch, P. D. van Oostrum, E. Schaffer, A. Imhof, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2011**, *27*, 1626-1634.
- [244] A. Moroz, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 5274.

- [245] N. Pazos-Perez, F. J. Garcia de Abajo, A. Fery, R. A. Alvarez-Puebla, *Langmuir* **2012**, *28*, 8909-8914.
- [246] E. W. Seelig, B. Tang, A. Yamilov, H. Cao, R. P. H. Chang, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *80*, 257-263.
- [247] P. D. García, C. López, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 7357-7362.
- [248] H. Jiang, J. Hu, F. Gu, C. Li, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12138-12141.
- [249] K. P. Velikov, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2001**, *17*, 4779-4786.
- [250] M. G. Han, C. G. Shin, S. J. Jeon, H. Shim, C. J. Heo, H. Jin, J. W. Kim, S. Lee, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6438-6444.
- [251] E. Matijević, W. Deborah Murphy, *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *86*, 476-484.
- [252] H. Zhong, Z. Wei, M. Ye, Y. Yan, Y. Zhou, Y. Ding, C. Yang, Y. Li, *Langmuir* **2007**, *23*, 9008-9013.
- [253] J. Ge, L. He, Y. Hu, Y. Yin, *Nanoscale* **2011**, *3*, 177-183.
- [254] J. Ge, Y. Hu, M. Biasini, W. P. Beyermann, Y. Yin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4342-4345.
- [255] J. Ge, L. He, J. Goebel, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3484-3486.
- [256] A. H. Lu, E. e. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222-1244.
- [257] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2532-2542.
- [258] J. Ge, Y. Hu, Y. Yin, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 7572-7575.
- [259] A. Pal, V. Malik, L. He, B. H. Erne, Y. Yin, W. K. Kegel, A. V. Petukhov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1803-1807.
- [260] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693-713.
- [261] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 2373-2433.
- [262] X. Xu, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7940-7945.
- [263] K. Zhang, L. Zheng, X. Zhang, X. Chen, B. Yang, *Colloids Surf., A* **2006**, *277*, 145-150.
- [264] J. Dubbert, K. Nothdurft, M. Karg, W. Richtering, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *47*, 8700-8708.
- [265] R. A. Caruso, A. Sussha, F. Caruso, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 400-409.
- [266] M. Chen, L. Wu, S. Zhou, B. You, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 801-806.
- [267] L. Zhang, M. D'Acunzi, M. Kappl, G. n. K. Auernhammer, D. Vollmer, C. M. van Kats, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2009**, *25*, 2711-2717.
- [268] X. Cheng, M. Chen, L. Wu, G. Gu, *Langmuir* **2006**, *22*, 3858-3863.
- [269] Z. Deng, M. Chen, G. Gu, L. Wu, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16-22.
- [270] H. Shiho, N. Kawahashi, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *226*, 91-97.
- [271] S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C.-H. Shin, J.-S. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 19-21.
- [272] F. Su, X. S. Zhao, Y. Wang, L. Wang, J. Y. Lee, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4413.
- [273] R. J. White, K. Tauer, M. Antonietti, M.-M. Titirici, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17360-17363.
- [274] F. Bottger-Hiller, P. Kempe, G. Cox, A. Panchenko, N. Janssen, A. Petzold, T. Thurn-Albrecht, L. Borchardt, M. Rose, S. Kaskel, C. Georgi, H. Lang, S. Spange, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6088-6091.
- [275] S. Feng, W. Li, Q. Shi, Y. Li, J. Chen, Y. Ling, A. M. Asiri, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 329-331.
- [276] E. Yablonovitch, T. Gmitter, K. Leung, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 2295-2298.
- [277] J. W. Haus, H. S. Sözüer, R. Inguva, *Journal of Modern Optics* **1992**, *39*, 1991-2005.
- [278] J. W. Haus, *J. Mod. Opt.* **1994**, *41*, 195-207.
- [279] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1957-1962.
- [280] X. Ye, L. Jin, H. Caglayan, J. Chen, G. Xing, C. Zheng, V. Doan-Nguyen, Y. Kang, N. Engheta, C. R. Kagan, C. B. Murray, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2804-2817.
- [281] M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783-1791.
- [282] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Chem. Commun.* **2001**, 617-618.
- [283] Z. S. Pillai, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 945-951.
- [284] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 454-463.
- [285] X. Jiang, Q. Zeng, A. Yu, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4929-4935.



- 
- [286] X. Dong, X. Ji, H. Wu, L. Zhao, J. Li, W. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6573-6576.
- [287] T. Sugimoto, Y. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *207*, 137-149.
- [288] A. Kuijk, A. van Blaaderen, A. Imhof, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2346-2349.
- [289] H. Sheu, M. El-Aasser, J. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 653-667.
- [290] S. Sacanna, D. J. Pine, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16*, 96-105.
- [291] C. Ho, A. Keller, J. Odell, R. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.* **1993**, *271*, 469-479.
- [292] J. A. Champion, Y. K. Katare, S. Mitragotri, *Proc Natl Acad Sci U S A* **2007**, *104*, 11901-11904.
- [293] T. Ding, Z.-F. Liu, K. Song, K. Clays, C.-H. Tung, *Langmuir* **2009**, *25*, 10218-10222.
- [294] F. Li, D. P. Josephson, A. Stein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 360-388.
- [295] W. G. Hoover, F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 3609-3617.
- [296] L. Woodcock, *Nature* **1997**, *385*, 141-143.
- [297] R. K. Iler, *Nature* **1965**, *207*, 472-473.
- [298] K. Davis, W. Russel, W. Glantschnig, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 411-424.
- [299] R. Salvarezza, L. Vázquez, H. Miguez, R. Mayoral, C. López, F. Meseguer, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 4572.
- [300] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Mifsud, J. Moya, L. Vazquez, *Langmuir* **1997**, *13*, 6009-6011.
- [301] J. Zhu, M. Li, R. Rogers, W. Meyer, R. Ottewill, W. Russel, P. Chaikin, *Nature* **1997**, *387*, 883-885.
- [302] J. P. Hoogenboom, D. Derks, P. Vergeer, A. van Blaaderen, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 11320-11328.
- [303] V. Martelozzo, A. Schofield, W. Poon, P. Pusey, *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 021408.
- [304] P. Pusey, W. Van Megen, P. Bartlett, B. Ackerson, J. Rarity, S. Underwood, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 2753.
- [305] O. D. Velev, A. M. Lenhoff, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *5*, 56-63.
- [306] A. Van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature* **1997**, *385*, 321-324.
- [307] O. Vickreva, O. Kalinina, E. Kumacheva, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 110-112.
- [308] E. von Rhein, A. Bielawny, S. Greulich-Weber, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, *901*, 0901-Rb0910.
- [309] H. Míguez, F. Meseguer, C. López, Á. Blanco, J. S. Moya, J. Requena, A. Mifsud, V. Fornés, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 480-483.
- [310] H. Misawa, Y. Nishijima, K. Ueno, S. Juodkasis, V. Mizeikis, M. Maeda, M. Minaki, *Opt. Express* **2008**, *16*, 13676-13684.
- [311] K. U. Fulda, B. Tieke, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 288-290.
- [312] M. Bardosova, M. E. Pemble, I. M. Povey, R. H. Tredgold, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3104-3124.
- [313] M. Bardosova, P. Hodge, L. Pach, M. E. Pemble, V. Smatko, R. H. Tredgold, D. Whitehead, *Thin Solid Films* **2003**, *437*, 276-279.
- [314] F. Sun, W. Cai, Y. Li, L. Jia, F. Lu, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2872-2877.
- [315] S. Reculosa, P. Masse, S. Ravaine, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *279*, 471-478.
- [316] S. Reculosa, S. Ravaine, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 598-605.
- [317] Y. Zhao, K. Wostyn, G. de Schaetzen, K. Clays, L. Hellemans, A. Persoons, M. Szekeres, R. A. Schoonheydt, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3764.
- [318] K. Wostyn, Y. Zhao, G. de Schaetzen, L. Hellemans, N. Matsuda, K. Clays, A. Persoons, *Langmuir* **2003**, *19*, 4465-4468.
- [319] P. Massé, S. Reculosa, K. Clays, S. Ravaine, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422*, 251-255.
- [320] A. Gil, M. Vaupel, F. Guitian, D. Möbius, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2434-2439.
- [321] M. Bardosova, M. E. Pemble, I. M. Povey, R. H. Tredgold, D. E. Whitehead, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 093116.
- [322] P. Massé, S. Reculosa, S. Ravaine, *Colloids Surf., A* **2006**, *284-285*, 229-233.
- [323] J. Hur, Y.-Y. Won, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1261-1269.
- [324] B. van Duffel, R. H. A. Ras, F. C. De Schryver, R. A. Schoonheydt, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3333-3336.

- 
- [325] N. Griffete, H. Frederich, A. Maître, S. Ravaine, M. M. Chehimi, C. Mangeney, *Langmuir* **2012**, 28, 1005-1012.
- [326] L. Wang, Q. Yan, X. S. Zhao, *Langmuir* **2006**, 22, 3481-3484.
- [327] C. Dushkin, G. Lazarov, S. Kotsev, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Colloid Polym. Sci.* **1999**, 277, 914-930.
- [328] A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, 12, 1303-1311.
- [329] Q. Yan, Z. Zhou, X. Zhao, *Langmuir* **2005**, 21, 3158-3164.
- [330] B. Griesbock, M. Egen, R. Zentel, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4023-4025.
- [331] P. Ferrand, M. Egen, B. Griesbock, J. Ahopelto, M. Müller, R. Zentel, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 2689.
- [332] J. Zhang, A. Alsayed, K. H. Lin, S. Sanyal, F. Zhang, W.-J. Pao, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, A. G. Yodh, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 3176-3178.
- [333] Q. Guo, C. Arnoux, R. Palmer, *Langmuir* **2001**, 17, 7150-7155.
- [334] P. Ferrand, M. Minty, M. Egen, J. Ahopelto, R. Zentel, S. Romanov, C. S. Torres, *Nanotechnology* **2003**, 14, 323.
- [335] J. Ye, R. Zentel, S. Arpiainen, J. Ahopelto, F. Jonsson, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres, *Langmuir* **2006**, 22, 7378-7383.
- [336] S. H. Im, O. O. Park, *Langmuir* **2002**, 18, 9642-9646.
- [337] B. G. Prevo, O. D. Velev, *Langmuir* **2004**, 20, 2099-2107.
- [338] L. Malaquin, T. Kraus, H. Schmid, E. Delamarche, H. Wolf, *Langmuir* **2007**, 23, 11513-11521.
- [339] S. H. Im, Y. T. Lim, D. J. Suh, O. O. Park, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1367-1369.
- [340] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, L. E. Scriven, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1393-1399.
- [341] D. Gasperino, L. Meng, D. J. Norris, J. J. Derby, *J. Cryst. Growth* **2008**, 310, 131-139.
- [342] D. D. Brewer, J. Allen, M. R. Miller, J. M. de Santos, S. Kumar, D. J. Norris, M. Tsapatsis, L. Scriven, *Langmuir* **2008**, 24, 13683-13693.
- [343] X. Checoury, S. Enoch, C. López, A. Blanco, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 161131.
- [344] R. Ganapathy, M. R. Buckley, S. J. Gerbode, I. Cohen, *Science* **2010**, 327, 445-448.
- [345] N. Denkov, O. Velev, P. Kralchevsky, I. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Nature* **1993**, 361, 26.
- [346] J. M. Jethmalani, W. T. Ford, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2138-2146.
- [347] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2508-2512.
- [348] M. S. Tirumkudulu, W. B. Russel, *Langmuir* **2005**, 21, 4938-4948.
- [349] Z. Zheng, X. Liu, Y. Luo, B. Cheng, D. Zhang, Q. Meng, Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 051910.
- [350] H. Fudouzi, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 275, 277-283.
- [351] Q. Yan, X. Zhao, Z. Zhou, *J. Cryst. Growth* **2006**, 288, 205-208.
- [352] P. Jiang, J. Bertone, K. Hwang, V. Colvin, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2132-2140.
- [353] L. K. Teh, N. K. Tan, C. C. Wong, S. Li, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2005**, 81, 1399-1404.
- [354] A. Hartsuiker, W. L. Vos, *Langmuir* **2008**, 24, 4670-4675.
- [355] H. Cao, D. Lan, Y. Wang, A. A. Volinsky, L. Duan, H. Jiang, *Phys. Rev. E* **2010**, 82, 031602.
- [356] L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz, *Langmuir* **2002**, 18, 3319-3323.
- [357] Y.-H. Ye, F. o. LeBlanc, A. Haché, V.-V. Truong, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 52.
- [358] S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15589-15598.
- [359] S.-L. Kuai, X.-F. Hu, A. Haché, V.-V. Truong, *J. Cryst. Growth* **2004**, 267, 317-324.
- [360] H.-L. Li, F. Marlow, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1803-1810.
- [361] S. H. Im, M. H. Kim, O. O. Park, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1797-1802.
- [362] M. A. McLachlan, N. P. Johnson, R. M. D. L. Rue, D. W. McComb, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 144-150.
- [363] Z.-Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 760-765.
-

- 
- [364] M. Egen, R. Voss, B. Grieseböck, R. Zentel, S. Romanov, C. S. Torres, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3786-3792.
- [365] Z. Zhou, X. S. Zhao, *Langmuir* **2004**, *20*, 1524-1526.
- [366] W. Khunsin, A. Amann, G. Kocher-Oberlehner, S. G. Romanov, S. Pullteap, H. C. Seat, E. P. O'Reilly, R. Zentel, C. M. Sotomayor Torres, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1812-1821.
- [367] Z. Cai, Y. J. Liu, J. Teng, X. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5562-5569.
- [368] P. Jiang, G. N. Ostojic, R. Narat, D. M. Mittleman, V. L. Colvin, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 389-393.
- [369] S. M. Yang, H. Míguez, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 425-431.
- [370] T. Kohoutek, J. Orava, T. Sawada, H. Fudouzi, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *353*, 454-458.
- [371] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, S. Torres, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1499-1503.
- [372] B. Lange, J. Wagner, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1746-1751.
- [373] N. Tétreault, A. Mihi, H. n. Míguez, I. Rodríguez, G. A. Ozin, F. Meseguer, V. Kitaev, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 346-349.
- [374] B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K. H. Sandhage, J. Aizenberg, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107*, 10354-10359.
- [375] Y. Vasquez, M. Kolle, L. Mishchenko, B. D. Hatton, J. Aizenberg, *ACS Photonics* **2014**, *1*, 53-60.
- [376] J. H. Kim, J. H. Kim, K. H. Choi, H. K. Yu, J. H. Kim, J. S. Lee, S. Y. Lee, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4438-4448.
- [377] A. van Blaaderen, *MRS Bull.* **2004**, *29*, 85-90.
- [378] M. Trau, D. Saville, I. Aksay, *Science* **1996**, *272*, 706-709.
- [379] M. Trau, D. Saville, I. Aksay, *Langmuir* **1997**, *13*, 6375-6381.
- [380] M. Holgado, F. Garcia-Santamaria, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Miguez, C. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, *Langmuir* **1999**, *15*, 4701-4704.
- [381] F. Nadal, F. Argoul, P. Hanusse, B. Pouligny, A. Ajdari, *Phys. Rev. E* **2002**, *65*, 061409.
- [382] S.-R. Yeh, M. Seul, B. I. Shraiman, **1997**, *386*, 57-59.
- [383] K. D. Hermanson, S. O. Lumsdon, J. P. Williams, E. W. Kaler, O. D. Velev, *Science* **2001**, *294*, 1082-1086.
- [384] M. E. Leunissen, H. R. Vutukuri, A. van Blaaderen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3116-3120.
- [385] O. D. Velev, K. H. Bhatt, *Soft Matter* **2006**, *2*, 738-750.
- [386] J. Singh, P. Lele, F. Nettesheim, N. Wagner, E. Furst, *Phys. Rev. E* **2009**, *79*, 050401.
- [387] S. O. Lumsdon, E. W. Kaler, O. D. Velev, *Langmuir* **2004**, *20*, 2108-2116.
- [388] S. O. Lumsdon, E. W. Kaler, J. P. Williams, O. D. Velev, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 949-951.
- [389] A. Rogach, N. Kotov, D. Koktysh, J. Ostrander, G. Ragoisha, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2721-2726.
- [390] A. Yethiraj, A. Wouterse, B. Groh, A. van Blaaderen, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 058301.
- [391] D. C. Prieve, P. J. Sides, C. L. Wirth, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2010**, *15*, 160-174.
- [392] T. Gong, D. T. Wu, D. W. Marr, *Langmuir* **2003**, *19*, 5967-5970.
- [393] K.-Q. Zhang, X. Y. Liu, *Nature* **2004**, *429*, 739-743.
- [394] A. Yethiraj, J. H. Thijssen, A. Wouterse, A. van Blaaderen, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 596-600.
- [395] A. Winkleman, B. D. Gates, L. S. McCarty, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1507-1511.
- [396] K. Butter, P. Bomans, P. Frederik, G. Vroege, A. Philipse, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 88-91.
- [397] S. L. Tripp, R. E. Dunin-Borkowski, A. Wei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5591-5593.
- [398] S. L. Tripp, S. V. Pusztay, A. E. Ribbe, A. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7914-7915.
- [399] H. Wang, Q.-W. Chen, L.-X. Sun, H.-p. Qi, X. Yang, S. Zhou, J. Xiong, *Langmuir* **2009**, *25*, 7135-7139.
- [400] J. Sun, Y. Zhang, Z. Chen, J. Zhou, N. Gu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4851-4854.
- [401] H.-E. Horng, C.-Y. Hong, S. Lee, C. Ho, S. Yang, H. Yang, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 5904-5908.
- [402] A. Ray, S. Aliaskarisohi, T. M. Fischer, *Phys. Rev. E* **2010**, *82*, 031406.
- [403] R. M. Erb, H. S. Son, B. Samanta, V. M. Rotello, B. B. Yellen, *Nature* **2009**, *457*, 999-1002.
- [404] S. Sacanna, A. P. Philipse, *Langmuir* **2006**, *22*, 10209-10216.
- [405] M. Wang, L. He, Y. Yin, *Mater. Today* **2013**, *16*, 110-116.
- [406] Z. Lu, Y. Yin, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6874-6887.
- [407] X. Xu, G. Friedman, K. D. Humfeld, S. A. Majetich, S. A. Asher, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1681-1684.

- 
- [408] X. Xu, G. Friedman, K. D. Humfeld, S. A. Majetich, S. A. Asher, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1249-1256.
- [409] X. Xu, S. A. Majetich, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13864-13868.
- [410] S. Shen, T. Gu, D. Mao, X. Xiao, P. Yuan, M. Yu, L. Xia, Q. Ji, L. Meng, W. Song, C. Yu, G. Lu, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 230-235.
- [411] T. Ding, K. Song, K. Clays, C.-H. Tung, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1936-1940.
- [412] W. Luo, H. Ma, F. Mou, M. Zhu, J. Yan, J. Guan, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1058-1064.
- [413] B. Groh, S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **2001**, *63*, 021203.
- [414] A.-P. Hynninen, M. Dijkstra, *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 051402.
- [415] L. He, Y. Hu, H. Kim, J. Ge, S. Kwon, Y. Yin, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4708-4714.
- [416] V. Malik, A. V. Petukhov, L. He, Y. Yin, M. Schmidt, *Langmuir* **2012**, *28*, 14777-14783.
- [417] J. Ge, Y. Yin, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5041-5045.
- [418] H. S. Lee, J. H. Kim, J. S. Lee, J. Y. Sim, J. Y. Seo, Y. K. Oh, S. M. Yang, S. H. Kim, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5801-5807.
- [419] R. Xuan, J. Ge, *Langmuir* **2011**, *27*, 5694-5699.
- [420] J. Kim, Y. Song, L. He, H. Kim, H. Lee, W. Park, Y. Yin, S. Kwon, *Small* **2011**, *7*, 1163-1168.
- [421] R. Amos, J. Rarity, P. Tapster, T. Shepherd, S. Kitson, *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 2929.
- [422] T. Palberg, R. Biehl, *Faraday Discuss.* **2003**, *123*, 133-143.
- [423] M. Haw, W. Poon, P. Pusey, *Phys. Rev. E* **1998**, *57*, 6859.
- [424] I. Cohen, B. Davidovitch, A. B. Schofield, M. P. Brenner, D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 215502.
- [425] T. H. Besseling, M. Hermes, A. Fortini, M. Dijkstra, A. Imhof, A. van Blaaderen, *Soft Matter* **2012**, *8*, 6931-6939.
- [426] P. A. Smith, G. Petekidis, S. U. Egelhaaf, W. C. K. Poon, *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 041402.
- [427] G. Petekidis, A. Moussaïd, P. N. Pusey, *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 051402.
- [428] J. Liu, D. A. Weitz, B. J. Ackerson, *Phys. Rev. E* **1993**, *48*, 1106-1114.
- [429] L. B. Chen, C. F. Zukoski, B. J. Ackerson, H. J. M. Hanley, G. C. Straty, J. Barker, C. J. Glinka, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 688-691.
- [430] B. J. Ackerson, P. N. Pusey, *Physical Review Letters* **1988**, *61*, 1033-1036.
- [431] L. Chen, M. Chow, B. Ackerson, C. Zukoski, *Langmuir* **1994**, *10*, 2817-2829.
- [432] N. A. Clark, A. J. Hurd, B. J. Ackerson, *Nature* **1979**, *281*, 57-60.
- [433] T. Kanai, T. Sawada, A. Toyotama, K. Kitamura, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 25-29.
- [434] D. Derks, H. Wisman, A. v. Blaaderen, A. Imhof, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, S3917-S3927.
- [435] F. Chu, N. Heptner, Y. Lu, M. Siebenburger, P. Lindner, J. Dzubiella, M. Ballauff, *Langmuir* **2015**, *31*, 5992-6000.
- [436] C. E. Maloney, A. Lemaître, *Phys. Rev. E* **2006**, *74*, 016118.
- [437] N. Duff, D. J. Lacks, *Phys. Rev. E* **2007**, *75*, 031501.
- [438] B. Ackerson, *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, SA389-SA392.
- [439] Y. L. Wu, D. Derks, A. van Blaaderen, A. Imhof, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2009**, *106*, 10564-10569.
- [440] C. Park, T. Lee, Y. Xia, T. J. Shin, J. Myoung, U. Jeong, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4633-4638.
- [441] T. Kanai, T. Sawada, *Langmuir* **2009**, *25*, 13315-13317.
- [442] P. Jiang, M. J. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13778-13786.
- [443] M. Giuliani, W. González-Vinas, K. M. Poduska, A. Yethiraj, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1481-1486.
- [444] A. Mihi, M. Ocaña, H. Míguez, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2244-2249.
- [445] O. L. Pursiainen, J. J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn, T. Ruhl, *Opt. Express* **2007**, *15*, 9553-9561.
- [446] O. L. J. Pursiainen, J. J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn, T. Ruhl, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1484-1487.
- [447] C. E. Finlayson, A. I. Haines, D. R. E. Snoswell, A. Kontogeorgos, S. Vignolini, J. J. Baumberg, P. Spahn, G. Peter Hellmann, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 261913.
-



- [448] P. Spahn, C. E. Finlayson, W. M. Etah, D. R. E. Snoswell, J. J. Baumberg, G. P. Hellmann, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8893-8897.
- [449] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583-2590.
- [450] C. E. Finlayson, P. Spahn, D. R. Snoswell, G. Yates, A. Kontogeorgos, A. I. Haines, G. P. Hellmann, J. J. Baumberg, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1540-1544.
- [451] A. I. Haines, C. E. Finlayson, D. R. Snoswell, P. Spahn, G. P. Hellmann, J. J. Baumberg, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, OP305-OP308.
- [452] A. Kontogeorgos, PhD thesis, University of Cambridge **2013**.
- [453] Q. Zhao, PhD thesis, University of Cambridge **2015**.
- [454] J. Baumberg, D. Snoswell, C. Finlayson, Q. Zhao, G. P. Hellmann, P. W. A. Spahn, C. G. Schäfer, Vol. WO2012095634 A8, GB, **2013**.
- [455] H. Fikentscher, *Angew. Chem.* **1938**, *51*, 433.
- [456] W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1428-1444.
- [457] W. D. Harkins, *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 217-251.
- [458] H. Fikentscher, H. Gerrens, H. Schuller, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 856-864.
- [459] W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 592-599.
- [460] W. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 4077-4082.
- [461] R. M. Fitch, C. Tsai, in *Polymer Colloids*, Springer, **1971**, pp. 73-102.
- [462] R. M. Fitch, C. h. Tsai, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1970**, *8*, 703-710.
- [463] N. Sütterlin, in *Polymer colloids II*, Springer, **1980**, pp. 583-597.
- [464] B. S. Casey, B. R. Morrison, R. G. Gilbert, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 1041-1096.
- [465] F. K. Hansen, *Chem. Eng. Sci.* **1993**, *48*, 437-444.
- [466] A. E. Alexander, D. H. Napper, *Prog. Polym. Sci.* **1971**, *3*, 145-197.
- [467] R. H. Ewart, C. I. Carr, *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 640-644.
- [468] P. Keusch, R. A. Graff, D. J. Williams, *Macromolecules* **1974**, *7*, 304-310.
- [469] M. Ahles, T. Ruhl, G. P. Hellmann, H. Winkler, R. Schmechel, H. von Seggern, *Opt. Commun.* **2005**, *246*, 1-7.
- [470] D. R. E. Snoswell, A. Kontogeorgos, J. J. Baumberg, T. D. Lord, M. R. Mackley, P. Spahn, G. P. Hellmann, *Phys. Rev. E* **2010**, *81*, 020401.
- [471] H. S. Wong, M. Mackley, S. Butler, J. Baumberg, D. Snoswell, C. Finlayson, Q. Zhao, *J. Rheol.* **2014**, *58*, 397-409.
- [472] C. E. Finlayson, J. J. Baumberg, *Polym. Int.* **2013**, *62*, 1403-1407.
- [473] K. I. Winey, S. S. Patel, R. G. Larson, H. Watanabe, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2542-2549.
- [474] N. P. Balsara, B. Hammouda, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 360-363.
- [475] S. Okamoto, K. Saijo, T. Hashimoto, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5547-5555.
- [476] S. S. Patel, R. G. Larson, K. I. Winey, H. Watanabe, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4313-4318.
- [477] J. Segurola, N. S. Allen, M. Edge, A. McMahon, S. Wilson, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64*, 39-48.
- [478] J. Segurola, N. Allen, M. Edge, I. Roberts, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *65*, 153-160.
- [479] G. Yilmaz, B. Aydogan, G. Temel, N. Arsu, N. Moszner, Y. Yagci, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4520-4526.
- [480] F. N. Cogswell, *Polymer melt rheology: a guide for industrial practice*, Elsevier, **1981**.
- [481] W. Luck, M. Klier, H. Wesslau, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 75-83.
- [482] W. Luck, M. Klier, H. Wesslau, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 84-85.
- [483] P. A. Hiltner, I. M. Krieger, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 2386-2389.
- [484] P. Hiltner, Y. Papir, I. Krieger, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 1881-1886.
- [485] A. Kontogeorgos, D. R. E. Snoswell, C. E. Finlayson, J. J. Baumberg, P. Spahn, G. P. Hellmann, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 233909.
- [486] N. Aksel, C. Hübner, *Arch. Appl. Mech.* **1996**, *66*, 231-241.
- [487] S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, Y.-W. Mai, *Compos. Part B Eng.* **2008**, *39*, 933-961.
- [488] C. G. Schäfer, M. Gallei, G. P. Hellmann, M. Biesalski, M. Rehahn, *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2013**, 88160V/88161-88160V/88113.

---

# Erklärung

Christian Gerhard Schäfer  
Rheinstraße 8  
64283 Darmstadt

Darmstadt, 11. Dezember 2015

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, 11. Dezember 2015

---

(Christian Gerhard Schäfer)



---

# Erklärung

Christian Gerhard Schäfer  
Rheinstraße 8  
64283 Darmstadt

Darmstadt, 11. Dezember 2015

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, 11. Dezember 2015

---

(Christian Gerhard Schäfer)





---

# Lebenslauf

## Personal Details

Name:	Christian Gerhard Schäfer
Address:	Rheinstraße 8 D - 64283 Darmstadt, Germany
Date of Birth:	04-20-1982
Place of Birth:	Haßfurt, Germany

## Professional Experience

10-15-2012 – current	Technical University of Darmstadt Macromolecular Chemistry (Prof. M. Rehahn) Research Associate
07-01-2012 – 10-15-2012	Fraunhofer Institute for Structural Durability and System Reliability (LBF), Darmstadt High Performance Polymers (Prof. M. Döring) Research Associate
05-01-2011 – 06-30-2012	German Institute for Polymers (DKI), Darmstadt Department of Chemistry (Dr. G. P. Hellmann) Research Associate
01-01-2004 – 04-30-2011	German Institute for Polymers (DKI), Darmstadt Department of Chemistry (Dr. G. P. Hellmann) Research Assistant
03-18-2002 – 12-04-2002	Hassberg Hospitals, Haßfurt Health Nursing Assistant Alternative Civilian Service
07-01-2001 – 02-28-2002	BASF Coatings AG, Würzburg Research & Development (Automotive Coatings) Chemical-Technical Assistant
03-01-1999 – 07-31-1999	UNICOR Piping Systems GmbH, Haßfurt Production Assistant

---

## Education

05-01-2011 – current	Technical University of Darmstadt, PhD Student Macromolecular Chemistry (Prof. M. Rehahn) Topic: Stimuli-Responsive Polymer Opal Films
04-01-2005 – 02-16-2011	Technical University of Darmstadt Study of Chemistry Degree: Diploma in Chemical Engineering Topic: Silica-Polymer Hybrid & Hollow Spheres
09-01-2002 – 02-28-2005	Darmstadt University of Applied Sciences Study of Chemical Technology Degree: Undergraduate
08-16-1999 – 06-20-2001	Kerschensteiner School, Wiesbaden Technical College for Chemical-Technical Assistants Degree: Certified Chemical-Technical Assistant, University Entrance Qualification

## Additional Skills

Languages:	German (Native Language) English (High Level of Spoken and Written) French (Basics)
IT Skills:	Microsoft Windows XP, Vista, Windows 7, Windows 8, Microsoft Office, LaTeX, Origin, CorelDraw, ChemOffice, PhotoShop
Material Synthesis:	Heterophase Polymerization, Controlled Radical Polymerization (ATRP, RAFT, NMP), Sol-Gel Synthesis, Chemical Vapor Deposition (CVD), Template Synthesis, Sputter Coating
Material Analysis:	Microscopy (CLSM, TEM, SEM, SAED), Spectroscopy (UV-Vis, IR, Raman, NMR, EDX), Polymer Analysis (TGA, SEC, DSC, TOF-MS)